

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04258 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/04**

Christian; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). **HÄRER, Jürgen**; Leinenweberweg 20, D-40593 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/05999**

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Juni 2000 (28.06.2000)

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AU, BR, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 32 205.8 9. Juli 1999 (09.07.1999) **DE**

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]**; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: **HOLDERBAUM, Thomas**; Holbeinstrasse 11, D-40789 Monheim (DE). **RICHTER, Bernd**; In den Weiden 61, D-42799 Leichlingen (DE). **NITSCH,**

(54) Title: DETERGENT OR CLEANING AGENT PORTION

(54) Bezeichnung: WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL-PORCION

(57) **Abstract:** The invention relates to a portion of a detergent or cleaning agent, especially one portion which is used in a washing machine or dishwasher for the execution of a program carried out in an aqueous phase. The inventive portion comprises the following: (a) a first measured amount of an active washing preparation which is transformed into an aqueous phase at a temperature which lies below or is the same as a first temperature; (b) a second measured amount of an active washing preparation which is transformed into an aqueous phase at a temperature which lies below or is the same as a second temperature which is above said first temperature; and (c) at least one water-soluble material at a given temperature, containing at least one of the measured amounts of an active washing preparation. The invention also relates to a method for producing one such portion of detergent or cleaning agent, in addition to a washing method and a cleaning method using one such portion of a detergent or cleaning agent.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, insbesondere zur Beschickung einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Programmlauf, die enthält: a) eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase übergeht; b) eine zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer zweiten Temperatur, die oberhalb der ersten Temperatur liegt, in die wäßrige Phase übergeht; und c) wenigstens eine der abgemessenen Mengen einer waschaktiven Zubereitung umfassendes, bei einer definierten Temperatur wasserlösliches Material. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion sowie ein Waschverfahren und ein Reinigungsverfahren unter Verwendung einer solchen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion.



WO 01/04258 A1

“Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion”

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mit einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Material. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zur Beschickung einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Programmlauf der Maschine.

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen, die dem Verbraucher in Form sprühgetrockneter oder granulierter Pulverprodukte oder alternativ als flüssige Produkte zur Verfügung gestellt werden. Diese werden vom Verbraucher mittels mitgelieferter Normgefäße in die entsprechenden Einfüllbehälter von Wasch- oder Spülmaschinen oder – insbesondere beim Waschen von Wäsche – in mitgelieferte wasserdurchlässige und damit von der Flotte durchspülbare Gefäße, die der Wäsche beigegeben werden, dosiert. Der Dosiervorgang wurde oft als lästig empfunden.

Um das Dosieren von Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen zu erleichtern, wurden Formulierungen entwickelt, die in Form gebrauchsfertiger Portionen eines Wasch- oder Reinigungsmittels verpackt sind, die exakt für einen Wasch- oder Reinigungsgang reichen. Derartige Portionen können sowohl feste als auch flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen sein. Derartige feste Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen können in Form von Pulvern oder von (beispielsweise durch Verpressen erhaltenen) Formkörpern wie Tabletten, Blöcken, Briketts oder Ringen o. ä. vorliegen.

Zum Schutz der in den Formulierungen enthaltenen Inhaltsstoffe der Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen vor Feuchtigkeit in üblicherweise naturgemäß nicht trocken gehaltener Umgebung, aber auch zum Schutz des Verbrauchers vor den Inhaltsstoffen der Formulierung, insbesondere zum Schutz von im

Gebrauch mit derartigen Formulierungen ungeübten Personen, wurden Einzeldosis-Mengen von Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen mit einer Verpackung oder Umhüllung versehen. Diese konnte nach dem Stand der Technik aus Kunststoff-Folien bestehen, deren Eigenschaften gemäß den Erfordernissen steuerbar waren.

Fortschrittliche Verpackungen und Umhüllungen, insbesondere Kunststoff-Folien, die die obigen Zwecke erfüllen, waren bereits im Stand der Technik wasserlöslich. Der Verbraucher konnte damit die Portionspackung sofort in den Wasch- oder Reinigungsgang geben oder in einen Eimer oder in ein Wasch- oder Spülbecken werfen, ohne die Verpackung aufreißen und deren Inhalt an geeigneter Stelle hinterlegen oder hinschütten zu müssen. Die Verpackung oder Umhüllung löste sich dann im Verlauf des Wasch- oder Reinigungsgangs oder vor dem oder während des Handwasch-, Putz- oder Spülvorgang(s) auf und brachte dadurch den Inhalt mit dem wäßrigen Medium in Kontakt.

So offenbart die DE-AS 11 30 547 (Procter & Gamble) Verpackungen aus wasserlöslichen Folien aus Polyvinylalkohol, die mit nicht-flüssigen, synthetischen Waschmitteln gefüllt sind.

Eine Einzeldosis eines Wasch- oder Bleichmittels in einem Beutel, der eine Naht oder mehrere Nähte aus wasserempfindlichem Material aufweist, wird in der Druckschrift EP-A 0 143 476 (Akzo N.V.) beschrieben. Als wasserempfindliches Nahtmaterial dient eine Mischung aus einem anionischen und/oder nicht-ionischen wasserbindenden Polymer und einem kationischen Klebermaterial.

Die Druckschrift EP-A 0 158 464 (Clorox) beschreibt Niedrigtemperatur-Waschmittel, die in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie verpackt sein können.

Die genannten Dokumente des Standes der Technik beschreiben also Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, die sich dann, wenn sie mit Wasser in Kontakt kommt, vollständig auflöst und den Verpackungsinhalt

in die Waschflotte überführt. Eine stufenweise Freisetzung verschiedener, in der Verpackung enthaltener Inhaltsstoffe des Wasch- oder Reinigungsmittels offenbart der Stand der Technik nicht.

Im Gegensatz zum Stand der Technik wird mit der Erfindung das Ziel verfolgt, der Tatsache Rechnung zu tragen, daß einzelne Komponenten einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung mit anderen Komponenten derselben Zubereitung nicht verträglich sein können oder daß eine Komponente einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung in einem Waschgang oder Reinigungsgang benötigt wird oder wünschenswert ist, in einem anderen jedoch nicht, oder daß eine bestimmte Komponente einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung nicht bei allen Temperaturen eines Wasch- oder Reinigungsvorgangs gleich gut wirkt und zur Sicherstellung einer optimalen Wirkung der Flotte bei der Temperatur zudosiert werden sollte, die dem Wirkungsoptimum entspricht. Dies gilt beispielsweise für Enzyme, die regelmäßig ein Wirkungsoptimum bei einer bestimmten Temperatur haben, oder für Bleichaktivatoren, die in eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung eingearbeitet werden, um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C oder darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erzielen. In vergleichbarer Weise ist die Präsenz von Weichspülern beim Waschen oder von Klarspülern beim Spülen erst in einem dem eigentlichen Wasch- oder Reinigungsgang nachgelagerten Weich- oder Klarspül-Gang erwünscht; derartige Komponenten werden also normalerweise der Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierung oder -Portion, die in einem Vorwasch-, Vorspül-, Hautwasch- oder Hauptspülgang zum Einsatz kommt, nicht zugesetzt. Aufgabe der Erfindung war, eine sinnvolle Trennung der Komponenten oder Gruppen von Komponenten einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in einer Weise herbeizuführen, daß die Einzelkomponenten einander in ihrer Wirksamkeit und/oder Stabilität nicht beeinträchtigen und – im Fall eines aus mehreren Schritten mit getrennten Wasch- oder Reinigungsflotten bestehenden automatisierten Wasch- oder Reinigungsvorgangs – die Einzelkomponenten oder dem Wasch- bzw. Reinigungsgang angepaßte Gruppen von Einzelkomponenten jeweils in dem Schritt in die Flotte abgegeben werden, in dem sie die optimale Wirkung entfalten. Dabei sollten einer

weiteren Aufgabe entsprechend die Bedingungen, unter denen die einzelnen Komponenten oder Gruppen von Komponenten einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte abgegeben werden, durch physikalische Maßnahmen des Wasch- oder Reinigungsgangs steuerbar sein.

Überraschend wurde nun gefunden, daß ein sogenannter "controlled release-Effekt" erreicht und Komponenten einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zu genau steuerbaren Zeitpunkten eines Wasch- oder Reinigungsgangs in die Flotte freigesetzt werden können und damit ein optimales Wasch- oder Reinigungsergebnis erzielt werden kann, wenn die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion ein wenigstens eine der abgemessenen Mengen einer waschaktiven Zubereitung umfassendes, bei einer definierten wasserlösliches Material enthält.

Die Erfindung betrifft eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, insbesondere zur Beschickung einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Programmlauf, die enthält:

- eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase übergeht;
- eine zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer zweiten Temperatur, die oberhalb der ersten Temperatur liegt, in die wäßrige Phase übergeht; und
- wenigstens ein wenigstens eine der abgemessenen Mengen einer waschaktiven Zubereitung umfassendes, bei einer definierten Temperatur wasserlösliches Material.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion ist zumindest die zweite abgemessene Menge einer

waschaktiven Zubereitung von einem bei einer Temperatur oberhalb der ersten Temperatur wasserlöslichen Material umfaßt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von erste und zweite abgemessene Mengen waschaktiver Zubereitungen umfassender Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der nachfolgenden Beschreibung, das die Schritte umfaßt, daß man

- (a) zumindest ein bei einer definierten Temperatur wasserlösliches Material bereitstellt;
- (b) mit diesem zumindest eine der ersten und zweiten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen unter Bildung einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion umfaßt.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von erste und zweite abgemessene Mengen waschaktiver Zubereitungen umfassender Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen, das die Schritte umfaßt, daß man

- (a) zumindest ein bei einer Temperatur oberhalb einer ersten Temperatur wasserlösliches Material bereitstellt;
- (b) mit diesem die bei einer Temperatur oberhalb der ersten Temperatur in wäßriger Phase wirkende abgemessene Menge einer zweiten waschaktiven Zubereitung umfaßt; und
- (c) eine abgemessene Menge einer ersten waschaktiven Zubereitung und gegebenenfalls eine abgemessene Menge einer dritten waschaktiven Zubereitung mit der nach (b) hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion zu einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion kombiniert.

Die Erfindung betrifft weiter ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen, worin man eine Waschmittel-Portion gemäß den vorstehenden Angaben und der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in einer Waschmaschine oder einem zum Waschen geeigneten Gefäß plaziert und durch Wasserzugabe und Einstellen der Temperatur auf den Temperaturwert, bei dem sich das die jeweilige Waschmittel-Teilportion umfassende wasserlösliche Material löst, die Waschmittel-Teilportion in die Waschflotte freisetzt, während die anderen Waschmittel-Teilportionen vor einem Kontakt mit der Waschflotte geschützt sind und bei anderen Temperaturen freigesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Reinigungsverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, worin man eine Reinigungsmittel-Portion nach den vorstehenden Angaben und der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in einer Geschirrspülmaschine oder einem zum Spülen geeigneten Gefäß plaziert und durch Wasserzugabe und Einstellen der Temperatur auf den Temperaturwert, bei dem sich das die jeweilige Reinigungsmittel-Teilportion umfassende wasserlösliche Material löst, die Reinigungsmittel-Teilportion in die Reinigungsflotte freisetzt, während die anderen Reinigungsmittel-Teilportionen vor einem Kontakt mit der Reinigungsflotte geschützt sind und bei anderen Temperaturen freigesetzt werden.

Unter dem Begriff "Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wäßrigen Phase stattfinden Wasch- oder Reinigungsvorgang ausreichende Menge eines Waschmittels oder Reinigungsmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschineller Wasch- oder Reinigungsvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeführter) Handwasch-Gang oder von Hand durchgeführter Geschirrspülgang oder ein sonstiger Vorgang des Waschens oder Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen bei maschinellen Wasch- oder Reinigungsvorgängen eingesetzt.

Unter dem Begriff "Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Teilmenge einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion verstanden, die in einer von anderen Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen getrennten Phase in räumlicher Verbindung mit anderen Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion vorliegt und durch geeignete Maßnahmen so zubereitet ist, daß sie getrennt von anderen Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte gegeben und gegebenenfalls in ihr gelöst bzw. suspendiert werden kann. Dabei kann eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion die gleichen Inhaltsstoffe wie eine andere Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten; bevorzugt enthalten jedoch zwei Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion unterschiedliche Inhaltsstoffe, insbesondere unterschiedliche waschaktive Zubereitungen.

Erfindungsgemäß enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen abgemessene Mengen waschaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Portionen nur waschaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, waschaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der waschaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der waschaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen im Wasch- oder Reinigungsvorgang zu erfüllen haben. Die Teilportionen sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt die von verschiedenen wasserlöslichen Materialien umfaßten ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten oder sogar höheren (vierten, fünften usw.) abgemessenen Mengen einer oder mehrerer waschaktiver Zubereitung(en), die

zu einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung kombiniert sind.

Unter dem Begriff "waschaktive Zubereitung" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch- oder Reinigungsvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel oder Reinigungsmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

Es werden unter dem Begriff "waschaktive Zubereitungen" jedoch auch Waschhilfsmittel und Reinigungshilfsmittel verstanden. Auch Wäsche-Behandlungsmittel wie Weichspüler bzw. Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als waschaktive Zubereitungen betrachtet.

Erfindungsgemäß enthält die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zumindest

- eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase übergeht;
- eine zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer zweiten Temperatur, die oberhalb der ersten Temperatur liegt, in die wäßrige Phase übergeht; und
- wenigstens ein wenigstens eine der abgemessenen Mengen einer waschaktiven Zubereitung umfassendes, bei einer definierten Temperatur wasserlösliches Material.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, in der zumindest die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem bei einer Temperatur oberhalb der ersten Temperatur wasserlöslichen Material umfaßt ist.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die erste waschaktive Zubereitung, die in abgemessener Menge in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten ist, eine für den Vorwaschgang oder Vorreinigungsgang, insbesondere für den Vorspülgang, geeignete Zusammensetzung, während die zweite waschaktive Zubereitung, die in abgemessener Menge in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten ist, eine für den Hauptwaschgang oder Hauptreinigungsgang, insbesondere für den Hauptspülgang, geeignete Zusammensetzung ist. Die erste waschaktive Zubereitung geht bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase über, während die zweite waschaktive Zubereitung bei einer Temperatur in die wäßrige Phase übergeht, die unterhalb oder gleich einer zweiten Temperatur ist, welche oberhalb der ersten Temperatur liegt

Dabei ist zumindest die zweite, also in diesem Fall für den Hauptwaschgang oder Hauptspülgang angepaßte waschaktive Zubereitung von einem geeigneten wasserlöslichen Material umgeben. Dieses muß so beschaffen sein, daß es die zweite waschaktive Zubereitung während des Vorwaschgangs oder Vorspülgangs umfaßt, d. h. vor einem Zutritt von Wasser oder von Wasch- oder Spüllaugung und damit einer Beeinträchtigung der Wirksamkeit und/oder Verringerung der wirksamen Menge schützt. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß das die zweite waschaktive Zubereitung umfassende wasserlösliche Material erst bei einer Temperatur in Wasser löslich ist, die über der Temperatur des Vorwaschgangs oder des Vorspülgangs liegt. Während des regelmäßig bei niedriger Temperatur, üblicherweise mit kaltem Wasser, durchgeführten Vorwaschgangs bzw. Vorspülgangs bleibt also die Umfassung der zweiten waschaktiven Zubereitung durch das (zweite) wasserlösliche Material erhalten. Dieses wird vor dem

Zutritt von Wasser oder wäßriger Flotte geschützt und bleibt damit in voller Menge und in voller Wirksamkeit für den Hauptwaschgang bzw. Hauptspülgang erhalten.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für den Vorwaschgang oder Vorspülgang im Rahmen der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung bequem und verbrauchsfertig dosiert ist und zudem gegen Berührung durch Unbefugte oder den Verbraucher und auch gegen Zutritt von Feuchtigkeit dadurch geschützt ist, daß sie von einem wasserlöslichen Material umfaßt ist, das es erlaubt, daß die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase bzw. Flotte übergeht. Das die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende Material bringt dabei den wesentlichen Vorteil mit sich, daß die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion für einen Wasch- oder Reinigungsvorgang, insbesondere in einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine, dosiert ist und dabei nicht nur alle für den Wasch- oder Reinigungsvorgang erforderlichen Komponenten in einer in die Maschine zu legenden Einheit vereinigt sind, sondern die waschaktiven Komponenten auch im optimierten Verhältnis zueinander und in einer Weise vorliegen, die sie im Wasch- oder Reinigungsgang zu einem Zeitpunkt in die Flotte freisetzt, zu dem sie die optimale Wirksamkeit auch entfalten können. Besonders bevorzugt hat das die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende wasserlösliche Material eine Wasserlöslichkeit, die den Übergang der waschaktiven Zubereitung in die wäßrige Phase bzw. Flotte bei den Temperaturen erlaubt, bei denen der erste Gang des Wasch- oder Reinigungsverfahrens durchgeführt wird, in dem diese waschaktive Zubereitung ihre Wirksamkeit entfalten soll; im vorliegenden Beispielsfall ist dies der Vorwasch- bzw. Vorspülgang. In dem (Regel-) Fall, daß dieser Gang bei Kaltwasser-Temperaturen wie beispielsweise maximal bei Umgebungstemperatur, beispielsweise bei 3 bis 25 °C, bevorzugt bei 5 bis 20 °C, noch mehr bevorzugt bei 7 bis 18, noch weiter bevorzugt bei 15 bis 18 °C durchgeführt wird, ist das die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zuberei-

tung umfassende wasserlösliche Material bei den genannten Temperaturen, also maximal bei Umgebungstemperatur, beispielsweise 15 bis 18 °C, in Wasser löslich. Allgemein muß die Löslichkeit dieses Materials so eingestellt sein, daß ein Lösen zuverlässig bei der Maximal-Temperatur der Kaltwasser-Phase eines Wasch- oder Reinigungsprogramms eintritt.

Gemäß einer weiteren, erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist die erste waschaktive Zubereitung, die in abgemessener Menge in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten ist, eine für den Vorwaschgang oder Vorreinigungsgang, insbesondere für den Vorspülgang, geeignete Zusammensetzung und ist die zweite waschaktive Zubereitung, die in abgemessener Menge in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten ist, eine für den Hauptwaschgang oder Hauptreinigungsgang, insbesondere für den Hauptspülgang, geeignete Zusammensetzung, während eine weiter vorhandene dritte waschaktive Zubereitung, die in ebenfalls abgemessener Menge in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zugegen ist, eine für den Nachwaschgang oder Klarspülgang geeignete Zusammensetzung ist. Die erste waschaktive Zubereitung geht bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase über, und die zweite waschaktive Zubereitung geht bei einer Temperatur in die wäßrige Phase über, die unterhalb oder gleich einer zweiten Temperatur ist, welche oberhalb der ersten Temperatur liegt, während die dritte waschaktive Zubereitung bei einer Temperatur in die wäßrige Phase übergeht, die oberhalb der zweiten Temperatur liegt.

Auch in diesem Fall ist zumindest die zweite, also in diesem Fall für den Hauptwaschgang oder Hauptspülgang angepaßte waschaktive Zubereitung von einem geeigneten wasserlöslichen Material umgeben. Dessen Beschaffenheit ähnelt vorliegend dem oben beschriebenen Fall, in dem die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nur aus zwei waschaktiven Zubereitungen für den Vorwasch- bzw. Vorspülgang und für den Hauptwasch- bzw. Hauptspülgang besteht. Auch in diesem Fall ist es besonders bevorzugt, wenn die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem im niedrigen Tempera-

turbereich wasserlöslichen Material umfaßt ist, da dieses eine bequeme und verbrauchsfertige Dosierung der waschaktiven Zubereitungen in der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portion sicherstellt und vor Eingeben der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in den Wasch- oder Spülgang die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung vor der direkten Berührung des Verbrauchers oder gar eines Unbefugten schützt, z. B. vor einer Berührung oder einem Verschlucken durch Kinder, und auch bewirkt, daß die einzelnen Komponenten der ersten abgemessenen Menge einer waschaktiven Zubereitung vor einer Beeinträchtigung durch Umweltbedingungen (z. B. Feuchtigkeit) und/oder einer Verringerung der wirksamen Menge geschützt werden.

Weiter bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, die auch eine dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung enthält, auch die dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung zum Schutz vor einem Übergang in die Wasch- bzw. Reinigungsflotte bei einer Temperatur, bei der der Hauptwaschgang bzw. Hauptspülgang noch läuft, von einem geeigneten wasserlöslichen Material umgeben ist. Dieses ist bevorzugterweise so beschaffen, daß es die dritte waschaktive Zubereitung während des Vorwaschgangs oder Vorspülgangs und während des Hauptwaschgangs oder Hauptspülgangs umfaßt, d. h. vor einem Zutritt von Wasser oder von Wasch- oder Spüllauge und damit einer Beeinträchtigung der Wirksamkeit und/oder Verringerung der wirksamen Menge schützt. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß das die dritte waschaktive Zubereitung umfassende wasserlösliche Material erst bei einer Temperatur in Wasser löslich ist, die über der Temperatur des Hauptwaschgangs oder des Hauptspülgangs liegt. Während des regelmäßig bei niedriger Temperatur, üblicherweise mit kaltem Wasser, durchgeführten Vorwaschgangs bzw. Vorspülgangs und während des regelmäßig bei mittlerer Temperatur, bevorzugt bei > 20 bis 55 °C, weiter bevorzugt bei > 25 bis unter etwa 45 °C, beispielsweise bei > 30 bis 45 °C, durchgeführten Hauptwaschgangs bzw. Hauptspülgangs bleibt also die Umfassung der dritten waschaktiven Zubereitung durch das (dritte) wasserlösliche Material erhalten. Dieses

wird vor dem Zutritt von Wasser oder wäßriger Flotte geschützt und bleibt damit in voller Menge und in voller Wirksamkeit für den Nachwaschgang (z. B. Weichwaschgang) bzw. Klarspülgang erhalten.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die erste waschaktive Zubereitung, die in abgemessener Menge in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten ist, eine für den Hauptwaschgang oder Hauptreinigungsgang, insbesondere für den Hauptspülgang, geeignete Zusammensetzung, während eine vorhandene zweite waschaktive Zubereitung, die in ebenfalls abgemessener Menge in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zugegen ist, eine für den Nachwaschgang oder Klarspülgang geeignete Zusammensetzung ist. Die erste waschaktive Zubereitung geht bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase über, die im vorliegenden Beispielsfall die Temperatur des Hauptwaschgangs bzw. des Hauptspülgangs ist, beispielsweise bei einer Temperatur von 45 °C oder weniger, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 °C oder weniger, und die zweite waschaktive Zubereitung geht bei einer Temperatur in die wäßrige Phase über, die oberhalb der ersten Temperatur liegt, also bei der Temperatur des Nachwaschgangs bzw. Nachspülgangs, beispielsweise bei einer Temperatur von über 45 °C, bevorzugt bei 50 bis 55 °C..

Auch in diesem Fall ist zumindest die zweite, also in diesem Fall für den Nachwaschgang bzw. Weichwaschgang oder Klarspülgang angepaßte waschaktive Zubereitung von einem geeigneten wasserlöslichen Material umgeben. Dieses muß so beschaffen sein, daß es die zweite waschaktive Zubereitung während des Hauptwaschgangs oder Hauptspülgangs umfaßt, d. h. vor einem Zutritt von Wasser oder von Wasch- oder Spüllauge und damit einer Beeinträchtigung der Wirksamkeit und/oder Verringerung der wirksamen Menge schützt. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß das die zweite waschaktive Zubereitung umfassende wasserlösliche Material erst bei einer Temperatur in Wasser löslich ist, die über der Temperatur des Hauptwaschgangs oder des Hauptspülgangs liegt. Während des regelmäßig bei niedrigerer Temperatur, üblicherweise mit

Wasser bei 25 bis 45 °C, durchgeführten Hauptwaschgangs bzw. Hauptspülgangs bleibt also die Umfassung der zweiten waschaktiven Zubereitung durch das (zweite) wasserlösliche Material erhalten. Dieses wird vor dem Zutritt von Wasser oder wäßriger Flotte geschützt und bleibt damit in voller Menge und in voller Wirksamkeit für den Nachwaschgang bzw. Nachspülgang erhalten.

Auch in diesem Fall ist es besonders bevorzugt, wenn die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem im niedrigeren Temperaturbereich (also im Bereich der Temperatur des Hauptwaschgangs bzw. Hauptspülgangs) wasserlöslichen Material umfaßt ist, da dieses eine bequeme und verbrauchsfertige Dosierung der waschaktiven Zubereitungen in der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portion sicherstellt und vor Eingeben der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in den Wasch- oder Spülgang die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung vor der direkten Berührung des Verbrauchers oder gar eines Unbefugten schützt, z. B. vor einer Berührung oder einem Verschlucken durch Kinder, und auch bewirkt, daß die einzelnen Komponenten der ersten abgemessenen Menge einer waschaktiven (hier der für den Hauptwaschgang bzw. Hauptspülgang vorgesehenen) Zubereitung vor einer Beeinträchtigung durch Umweltbedingungen (z. B. Feuchtigkeit) und/oder einer Verringerung der wirksamen Menge geschützt werden.

Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß eine erste, zweite und gegebenenfalls auch höhere (z. B. dritte) abgemessene Menge je einer waschaktiven Zubereitung, die in einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung enthalten sind, für den Hauptwaschgang oder Hauptreinigungsgang geeignete und vorgesehene Zusammensetzungen sind, während eine noch höhere (z. B. dritte oder gegebenenfalls vierte) abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion eine für den Nachwasch- oder Nachspülgang geeignete und vorgesehene Zusammensetzung ist. Die erste, zweite und gegebenenfalls dritte, für den Hauptwaschgang oder Hauptreinigungsgang vorgesehene Zusammensetzung gehen bei einer Temperatur, die an verschiedenen Stellen des Temperaturprofils

des Hauptwaschgangs bzw. Hauptreinigungsgangs liegt, nacheinander, kurz nacheinander oder sogar partiell gleichzeitig und partiell nacheinander in die wäßrige Phase über, während die noch höhere (dritte oder gegebenenfalls vierte) abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung erst bei einer Temperatur in die wäßrige Phase übergeht, die oberhalb der vorgenannten Temperaturen, beispielsweise bei der Temperatur des Nachspülgangs, liegt.

Dabei ist wenigstens eine der abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen von einem bei einer definierten Temperatur wasserlöslichen Material umfaßt. Bevorzugterweise sind mehrere der abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen von einem oder von mehreren wasserlöslichen Material(ien) umgeben. Je nachdem, welche waschaktive Zubereitung allein oder gegebenenfalls auch zusammen mit einer anderen waschaktiven Zubereitung an einer bestimmten Stelle des Hauptwaschgangs oder Hauptreinigungsgangs in die Flotte freigesetzt werden soll, wird/werden die Wasserlöslichkeit(en) des/der wasserlöslichen Materials/Materialien eingestellt. Dies geschieht in einer weiter bevorzugten Ausführungsform dadurch, daß die Wasserlöslichkeit eines oder mehrerer der wasserlöslichen Materialien auf feste, voneinander verschiedene Temperaturen im Profil des Hauptwaschgangs oder Hauptreinigungsgangs eingestellt werden. Das bei der niedrigsten Temperatur wasserlösliche Material löst sich bei einer relativ niedrigen, im Temperaturprofil am Anfang liegenden Temperatur des Hauptwaschgangs oder Hauptreinigungsgangs und setzt die von diesem Material umfaßte waschaktive Zubereitung in die Flotte frei. Bei passender Anpassung der Temperatur der Wasserlöslichkeit des zweiten (und gegebenenfalls dritten) wasserlöslichen Materials löst/lösen sich diese(s) bei den entsprechend höheren Temperaturen des Hauptwaschgangs bzw. Hauptreinigungsgangs und setzt/setzen nacheinander die jeweilige(n) waschaktive(n) Zubereitung(en) in die Flotte frei. Im Rahmen dieser Ausführungsform der Erfindung, in der die mit steigender Temperatur nacheinander wasserlöslich werdenden wasserlöslichen Materialien verschiedene waschaktive Zubereitungen unter Bildung von Teilportionen umfassen, werden im Rahmen desselben Wasch- oder Geschirrspülmaschinengangs, im vorliegenden Beispiels des Hauptwaschgangs oder Hauptreinigungsgangs, bei

steigender Temperatur der Flotte nacheinander qualitativ verschiedene waschaktive Zubereitungen und/oder quantitativ verschiedene waschaktive Zubereitungen zu unterschiedlichen Zeiten des Wasch- oder Reinigungsgangs in die Flotte freigesetzt, was die noch bessere Anpassung der in der Flotte enthaltenen waschaktiven Komponenten an die Erfordernisse des jeweiligen Wasch- oder Reinigungsvorgangs erlaubt.

In dem vorstehend geschilderten Beispiel wird/werden bevorzugterweise die für den Nachwaschgang oder Nachreinigungsgang vorgesehene(n) waschaktive(n) Zubereitung(en) von einem oder mehreren bei noch höheren Temperaturen wasserlöslichen Material(ien) umfaßt und können dann bei Temperaturen in die Flotte freigesetzt werden, die dem nachgelagerten Nachwaschgang oder Nachreinigungsgang entsprechen, beispielsweise beim Geschirrspülen noch höher liegen als die höchste Temperatur des Hauptreinigungsgangs.

Es entspricht einer weiteren, aufgrund der guten Anpaßbarkeit an praktische Gegebenheiten beim Waschen oder Reinigen ebenfalls bevorzugten Ausführungsform, in einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung als Teilportion vorzusehen, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase übergeht; eine zweite abgemessene Menge einer zweiten waschaktiven Zubereitung als Teilportion vorzusehen, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer zweiten Temperatur, die oberhalb der ersten Temperatur liegt, in die wäßrige Phase übergeht, und ein wasserlösliches Material vorzusehen, das beide waschaktiven Zubereitungen gemeinsam umfaßt. In diesem Fall wird die Wasserlöslichkeit des wasserlöslichen Materials so eingestellt, daß es sich bei den Bedingungen, beispielsweise bei der Temperatur, löst, bei der die als erstes benötigte waschaktive Zubereitung in die Flotte freigesetzt werden soll. Dieser Fall ist analog natürlich auf drei oder sogar mehr als drei Teilportionen waschaktiver Zubereitungen anwendbar.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß die folgenden "Unterfälle" derartiger Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen:

Die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung ist eine für den Hauptwaschgang oder Hauptspülgang angepaßte und vorgesehene Zubereitung, die in Form eines Pulvers oder in Form von Teilchen oder in Form eines Formkörpers vorliegt und zusammen mit einer zweiten abgemessenen Menge einer waschaktiven Zubereitung von einer Umfassung in Form eines wasserlöslichen Materials umgeben ist, dessen Wasserlöslichkeit eingestellt ist auf die niedrigste Temperatur des Hauptwaschgangs oder Hauptspülgangs. Die zweite waschaktive Zubereitung kann eine solche für den Hauptwaschgang oder Hauptreinigungsgang in einer zweiten Stufe sein oder kann eine solche für den Nachwaschgang oder Nachspülgang sein. Besonders bevorzugt liegt die zweite waschaktive Zubereitung in einer Form vor, in der diese zweite waschaktive Zubereitung vor einem sofortigen Kontakt mit Wasser und nachfolgendem Lösen in der Flotte zu dem Zeitpunkt geschützt ist, zu dem sich die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende Umfassung bereits in Wasser löst. Die Form, in der die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung vorliegt, kann beispielsweise eine Form sein, in der letztere von einem eigenen wasserlöslichen Material umfaßt ist, dessen Wasserlöslichkeit erst bei einer anderen, beispielsweise einer höheren, Temperatur eintritt. In einer anderen Ausführung der Erfindung kann die zweite waschaktive Zubereitung eine in eine Matrix eingelagerte waschaktive Zubereitung sein, in der das Matrix-Material die waschaktive Zubereitung vor einem Kontakt mit Wasser schützt und erst dann einen Kontakt mit Wasser (beispielsweise durch Lösen, Schmelzen o. ä.) erlaubt, wenn andere Bedingungen vorliegen, beispielsweise eine höhere Temperatur erreicht ist. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann von einem bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material eine sofort für den Wasch- oder Reinigungsvorgang bei niedriger Temperatur lösliche, beispielsweise pulverförmige waschaktive Zubereitung zusammen mit einem Partikelmaterial oder einem Formkörper einer zweiten waschaktiven Zubereitung (und gegebenenfalls natürlich auch einer dritten waschaktiven Zubereitung) umfaßt sein, die lösungsverzö-

gert zubereitet sind, was durch dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannte Maßnahmen wie beispielsweise ein Verpressen, ein Coaten, ein Umgeben mit einem bei höherer Temperatur wasserlöslichen Material oder ähnliche Maßnahmen erreicht werden kann. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung kann darin bestehen, daß zwei abgemessene Mengen waschaktiver Zubereitungen von demselben wasserlöslichen Material umfaßt sind, das beispielsweise bei der niedrigsten Temperatur löslich ist, bei der die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion eingesetzt werden soll, die beiden Zubereitungen jedoch für eine unterschiedliche Löslichkeit in wäßrigem Medium konditioniert wurden, beispielsweise durch unterschiedlich starkes Verpressen und/oder durch Coaten bzw. Überziehen mit unterschiedlich wasserlöslichen Überzügen (und oder durch Coaten nur im Fall einer waschaktiven Zubereitung) und/oder durch Einbringen in Matrix-Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften (und/oder Einbringen in eine Matrix nur im Fall einer waschaktiven Zubereitung) usw.. Alle vorgenannten Fälle sind natürlich auch für aus drei oder mehr waschaktiven Zubereitungen bestehende Kombinationen anwendbar, insbesondere für solche Fälle, in denen mehrere waschaktive Zubereitungen zur zeitlich versetzten Freisetzung in einem Wasch- oder Spülgang vorgesehen sind.

Eine weitere Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung ist dadurch bevorzugt, daß bestimmte Inhaltsstoffe von anderen getrennt in die Flotte gelangen und damit zu einer verbesserten Wirkung beitragen. Im beispielhaften und nicht beschränkenden Fall eines Reinigungsmittels, insbesondere eines Geschirrspülmittels, können waschaktive Zubereitungen, die gegen andere Komponenten waschaktiver Zubereitungen empfindlich sind, nur dann volle Wirksamkeit entfalten, wenn dieser Empfindlichkeit Rechnung getragen wird.

Enzyme sind typische Beispiele solcher Substanzen. Selbst wenn sie hinsichtlich der Temperatur ihres Einsatzes optimiert werden, wirken sie in Gegenwart von Bleichmitteln deutlich schlechter. Daher können Enzyme erfindungsgemäß bereits vor den Bleichmitteln in die Flotte freigesetzt werden, indem man die Bleichmittel durch eine wasserlösliche Umfassung daran hindert, zu früh in die

Flotte zu gelangen; erst nachdem die Enzyme – möglicherweise bereits bei niedriger Temperatur, d. h. im Vorreinigungsgang – bereits eine Zeit lang haben wirken können, werden Bleichmittel dadurch in die Flotte freigesetzt, daß man die sie umgebende Umfassung in Wasser löst. Genauso gut ist es möglich, Enzyme erst im Hauptreinigungsgang einzusetzen und andere waschaktive Zubereitungen, die für den Hauptgang vorgesehen sind, verzögert nach den Enzymen in die Flotte zu geben, beispielsweise durch Verpressen, Coaten, Umfassen mit einer wasserlöslichen Umfassung usw.. Hierdurch läßt sich die Enzymwirkzeit (bevorzugt sogar in die Zeit des Vorreinigens) verlängern und das Reinigungs- bzw. Spülergebnis deutlich verbessern.

Vergleichbar damit (und ebenfalls bevorzugt) ist der Fall, daß für den Nachreinigungsgang ein Klarspüler oder Weichspüler und/oder Parfüm vorgesehen wird, das von den Komponenten des Hauptreinigungsgangs und/oder Vorreinigungsgangs durch eine getrennte wasserlösliche Umfassung geschützt wird, die sich dann sinnvollerweise erst bei Temperaturen des Klarspülgangs im Wasser löst.

Ebenso ist es denkbar sowohl kationische Tenside, als auch anionische Tenside in einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zum Einsatz zu bringen. Infolge der Bildung von Ionenpaaren zwischen dem anionischen und dem kationischen Tensid kann es dabei aber zu unerwünschten Ausflockungen kommen. Dies wird erfindungsgemäß dadurch verhindert, daß das kationische Tensid und das anionische Tensid durch getrennte wasserlösliche Umfassungen geschützt werden, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen auflösen. So kann das kationische Tensid beispielsweise durch eine wasserlösliche Umfassung geschützt sein, die sich bei den Temperaturen des Vorwaschgangs auflöst, während das anionische Tensid durch eine wasserlösliche Umfassung geschützt ist, die sich bei den Temperaturen des Hauptwaschgangs auflöst.

Analog ist es denkbar, saure und alkalische Wirkstoffe in einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zum Einsatz zu bringen. Während der Hauptreinigungsgang üblicherweise in alkalischem Milieu stattfindet, kann z.B. der Einsatz von

Säure gegen Teeflecken im Vorreinigungsgang sinnvoll sein. Um die gegenseitige Neutralisation zu verhindern werden die den sauren Wirkstoff enthaltenden Komponenten des Vorreinigungsgangs und die Komponenten des Hauptreinigungsganges durch getrennte wasserlösliche Umfassung geschützt, die sich dann schon bei den Temperaturen des Vorreinigungsganges bzw. erst bei den Temperaturen des Hauptreinigungsganges auflösen.

Desgleichen ist es sinnvoll, wenn Wirkstoffe mit antimikrobieller Wirkung vor oder/und nach den Wasch- oder Reinigungsmittel-Komponenten des Hauptwaschgangs zum Einsatz gelangen. Der Einsatz von Wirkstoffen mit antimikrobieller Wirkung im Vorreinigungsgang hat den Vorteil, daß die Verbreitung und Vermehrung von Mikroben im Hauptwaschgang verhindert oder zumindest verringert wird. Der Wirkstoff wird dann allerdings mit der Waschflotte weggespült. Dagegen kann ein antimikrobieller Wirkstoff im Nachreinigungsgang eingesetzt sich auf Waschgut und Maschine niederschlagen und so eine lang anhaltende antimikrobielle Wirkung entfalten. Die entsprechende Wirkungsweise kann erzielt werden, wenn der antimikrobielle Wirkstoff durch eine wasserlösliche Umfassung geschützt wird, die sich entweder schon bei den Temperaturen des Vorspülgangs oder erst bei den Temperaturen des Klarspülgangs im Wasser löst.

Desweiteren ist eine vorzeitige Freisetzung von Cobuildern und Komplexbildnern zweckmäßig, sowie eine verzögerte Freisetzung von Hygienespüler, Cellulase, Komplexbildnern und soil-release-Polymeren. Auch dies kann wiederum gemäß dem oben genannten Prinzip erreicht werden, diese Wirkstoffe durch wasserlösliche Umfassungen voneinander zu trennen, die sich bei den unterschiedlichen Temperaturen der entsprechenden Reinigungsgänge auflösen.

Dagegen kann es wünschenswert sein, daß Komponenten wie z.B. Parfüm, Bleiche und Bleichaktivatoren über den gesamten Wasch- oder Reinigungsgang konstant dosiert werden. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, daß diese Komponenten in allen getrennten, sich bei unterschiedlichen Temperaturen auflösenden, wasserlöslichen Umfassungen vorhanden sind.

In Fällen wie den vorgenannten sind Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen verwendbar, die zwei Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen enthalten (beispielsweise für Vorwaschen bzw. Vorreinigung mit kaltwasserlöslicher Umfassung und für Hauptwaschen bzw. Hauptreinigung mit warmwasserlöslicher Umfassung oder für Hauptwaschen bzw. Hauptreinigung mit warmwasserlöslicher Umfassung und für Nachwaschen bzw. Nachreinigung mit heißwasserlöslicher Umfassung), oder sind auch Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen verwendbar, die drei oder sogar mehr Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen enthalten, d. h. je eine für den Vor-, Haupt- und Nachgang des Wasch- oder Reinigungsverfahrens oder auch solche, in denen für einzelne Gänge des Gesamtverfahrens mehrere Teilportionen vorgesehen werden.

Vorteilhafterweise wird in allen Fällen erreicht, daß waschaktive Zubereitungen zu genau dem Zeitpunkt und in der Qualität und Quantität im Wasch- oder Reinigungsvorgang zur Verfügung stehen, zu dem sie die optimale Wirkung entfalten, ohne von waschaktiven Komponenten gestört zu werden, die die optimale Wirkung beeinträchtigen.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, in der zumindest die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem wasserlöslichen Material umgeben ist, das bei einer Temperatur oberhalb der ersten Temperatur löslich ist, also einer Temperatur, die oberhalb der Temperatur liegt, bei der der erste Wasch- oder Reinigungsgang stattfindet. Damit wird vorteilhafterweise erreicht, daß die zweite waschaktive Zubereitung vor einem Kontakt mit der Flotte geschützt wird, bis der erste Wasch- oder Reinigungsgang abgeschlossen ist.

Neben der oben beschriebenen temperaturgesteuerten Freisetzung können weiterhin Freisetzungssysteme zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen zum Einsatz kommen, die sich andere Steuerungsparameter als die Temperatur zunutze machen.

In einem dieser weiteren Freisetzungssysteme wird z.B. im Gegensatz zu einer bestimmten maximal erreichbaren Temperatur der Steuerungsparameter der Abkühlung zur gezielten Freisetzung genutzt. So wurden in einer älteren und nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung der Anmelderin Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel beschrieben, welche Polymere enthalten, die LCST-Polymere genannt werden und die besondere Eigenschaft besitzen, dass sie oberhalb einer bestimmten Temperatur unlöslich sind (Flockpunkt) und sich nur bei tieferen Temperaturen lösen. Dieses Prinzip ist für alle Anwendungen einsetzbar, bei denen eine Freisetzung von bestimmten Komponenten nach dem Unterschreiten des Flockpunkts der LCST-Polymere während der Abkühlphase im Wasch-, Spül- oder Reinigungsprozeß erfolgen soll. Anwendungen, welche diese Kriterien erfüllen, sind beispielsweise das maschinelle Geschirrspülen und das maschinelle Waschen, solange die Wasch- und Reinigungsflotte in Zwischenspül- und Reinigungsgängen abgepumpt und durch kälteres bis kaltes Spülwasser ersetzt wird.

Ein weiteres Freisetzungssystem zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen beruht darauf, dass es bei einer Abkühlung eines auf eine bestimmte Temperatur erhitzten Luftvolumens pro ° Kelvin zu einer Volumenabnahme um etwa $1/272$ kommt. Durch eine geeignete Darreichungsform, beispielsweise eine Kapsel mit Perforation, kann durch den infolge der Luftvolumenkontraktion entstehenden Unterdruck Material aus der Umgebung in die Darreichungsform eingesaugt werden und Sekundärprozesse wie Korrosion, Lösung, Erhitzung oder Gasbildung auslösen, welche eine Freisetzung der gewünschten Inhaltsstoffe ermöglichen.

Bei einem weiteren Freisetzungssystem zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen werden solche (physiko-) chemischen Schalter eingesetzt, welche bei einer Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften erfahren. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, dass solche Substanzen als (physiko-) chemische Schalter eingesetzt werden, die infolge einer in der Anwendungsflotte auftretenden Änderung des pH-Werts eine

erhöhte Löslichkeit in Wasser aufweisen. Alternativ oder zusätzlich sind solche Schaltersubstanzen bevorzugt, die bei der entsprechenden Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung, insbesondere eine Abnahme der Diffusionsdichte aufweisen. Dabei kann aber neben der thermodynamischen Löslichkeit auch die Auflösungskinetik einer verfilmten Substanz oder die Abnahme ihrer mechanischen Stabilität von Bedeutung sein.

Diese pH-Shift-sensitiven Schalter lassen sich für alle Anwendungen, insbesondere im Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelbereich einsetzen, in denen ein Wirkstoff bei einer Erniedrigung des pH-Werts aus dem Alkalischen hin zum Neutralen freigesetzt werden soll. Dies kann sowohl im Bereich des Waschens in der Waschmaschine als auch beim maschinellen Geschirrspülen der Fall sein. Insbesondere können Teile einer Reinigerrezeptur für das maschinelle Geschirrspülen, (z.B. Tenside, Parfüm, Soil Repellant, Säure, Komplexmittel, Builder-substanzen etc., bzw. Zubereitungen, die diese Wirkstoffe enthalten) so formuliert sein, dass diese im Hauptspülgang bei hohem pH-Wert nicht freigesetzt werden, im nachfolgenden Klarspülgang mit niedrigerem pH-Wert jedoch freigegeben werden.

Ein weiteres Freisetzungssystem ist die enzymgesteuerte Wirkstofffreisetzung. Hierbei werden enzymatisch abbaubare (enzym-sensitive) Materialien entweder als Träger oder als Beschichtungsmaterial insbesondere von Formkörpern, beispielsweise Tabletten, oder Kapseln von Wirkstoffen von Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln eingesetzt. Die üblicherweise in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme bewirken nach einer bestimmten Einwirkzeit einen Abbau des enzym-sensitiven Trägermaterials und damit einhergehend eine Freisetzung des oder der im Trägermaterial bzw. in den beschichteten Formkörpern, Granulaten oder Kapseln eingeschlossenen Wirkstoffe der Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel.

Eine weiteres Freisetzungssystem zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen ist ein (physiko-) chemischer Schalter, bei dem ein Redoxsystem eingesetzt wird.

Wie bei der enzymgesteuerten Wirkstofffreisetzung können auch bei der redox-gesteuerten Wirkstofffreisetzung die Redox-Materialien entweder als Träger oder als Beschichtungsmaterial insbesondere von Formkörpern, beispielsweise Tabletten, oder Kapseln von Wirkstoffen von Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Nach einer bestimmten Einwirkzeit von üblicherweise in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln enthaltenen redoxaktiven Komponenten kommt es zu einer chemischen Veränderung des redoxsensitiven Träger- oder Beschichtungsmaterials und damit einhergehend eine Freisetzung des oder der im Trägermaterial bzw. in den beschichteten Formkörpern, Granulaten oder Kapseln eingeschlossenen Wirkstoffe der Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel.

Als weiteres Freisetzungssystem zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen kann auch ein (physiko-) chemischer Schalter eingesetzt werden, der eine elektrolyt-gesteuerte Wirkstofffreisetzung bewirkt. Im Falle maschineller Geschirrspülmittel kann dabei der Unterschied im Elektrolytgehalt zwischen dem Reinigungsgang und dem Klarspülgang bei maschinellen Geschirrspülen ausgenutzt werden.

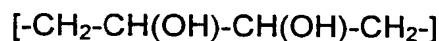
Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das zumindest die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende wasserlösliche Material eine wasserlösliche Verpackung. Darunter wird ein flächig ausgebildetes Teil verstanden, das die zweite abgeschlossene Menge einer waschaktiven Zubereitung vollständig umgibt. Die exakte Form einer derartigen Verpackung ist nicht kritisch und kann den Gebrauchsgegebenheiten weitgehend angepaßt werden. Es kommen beispielsweise zu verschiedenen Formen (wie Schläuchen, Kissen, Zylindern, Flaschen, Scheiben o.ä.) gearbeitete verarbeitete Kunststoff-Folien oder -Platten, Kapseln und andere denkbare Formen in Frage. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen, Kissen o. ä. verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit Teilportionen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen befüllt wurden.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß aufgrund der ausgezeichneten gewünschten physikalischen Bedingungen anpaßbaren Eigenschaften Kunststoff-Folienverpackungen aus wasserlöslichen Folien. Derartige Folien sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. Sie können besonders bevorzugt den Gruppen (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate und Mischungen der genannten Materialien zugehören.

Polyvinylalkohole (abgekürzt PVAL) sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Mengen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten. Da das entsprechende Monomer (Vinylalkohol) in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol, erhalten. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmten Restanteil an Acetat-Gruppen enthalten.

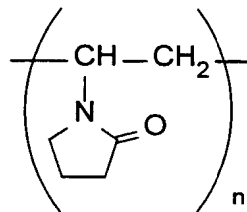
Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Be-

handlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

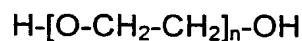
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis

>100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen, deren Verpackung aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umfassungen der Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der

vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umfassungen aus wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton. Die wasserlösliche Folie, die die Umfassung bildet, weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 150 μ m, vorzugsweise von 2 bis 100 μ m, besonders bevorzugt von 5 bis 75 μ m und insbesondere von 10 bis 50 μ m, auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Extrusions- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Extrusionsverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüsung eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepudert.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Polyvinylalkohol-Folien als Umfassung für die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur in einem Bereich löslich sind, die dem Temperaturbereich des Waschgangs oder Reinigungsgangs entspricht, in dem die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung eingesetzt wird. Dies ist beispielsweise in dem Fall, in dem die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung eine Zubereitung für den Hauptspülgang einer Geschirrspülmaschine ist, die Temperatur des Hauptspülgangs, beispielsweise im Bereich von > etwa 20 bis etwa 55 °C, bevorzugt > 25 °C bis unter 45 °C, weiter bevorzugt eine Temperatur oberhalb von 30 °C bis beispielsweise 40 °C. In dem Fall, in dem die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung eine Zubereitung für den Nachspülgang einer Geschirrspülmaschine ist, liegt die Temperatur, bei der die Folie wasserlöslich ist, der Temperatur des Nachspülgangs und liegt beispielsweise > 45 °C, z. B. im Bereich von 50 bis 55 °C oder sogar höher. In Abstimmung mit den Erfordernissen und üblichen Einstellungen der Geräte gelten für Waschverfahren in Waschmaschinen andere Temperaturbereiche, beispielsweise bis etwa 25 °C für die Vorwäsche, bis etwa 90 °C für die Hauptwäsche und bis etwa 30 °C für die Nachwäsche. Selbstverständlich können die Temperaturen,

bei denen sich die wasserlösliche Folie löst, in weiten Bereichen eingestellt werden bzw. sind Folienmaterialien im Handel erhältlich (vgl. die oben angegebenen Folien des MOWIOL®-Typs oder die oben angegebenen Folien des SOLUBLON®-Typs), die auf einen bestimmten Bereich der Temperatur der Wasserlöslichkeit eingestellt sind; der Fachmann kann solche Folien dann entsprechend den Erfordernissen auswählen.

Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß das wasserlösliche Material, das die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfaßt, eine wasserlösliche Kapsel ist. Solche Kapseln sind ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannt. Sie können beispielsweise, ohne daß dies als Beschränkung zu verstehen ist, Kapseln aus PVAL, Gelatine oder ähnlichen Materialien sein. Solche Kapseln sind im Handel erhältlich und werden im Zusammenhang mit pharmazeutischen Zubereitungen oder Lebensmittel-Zusatzstoffen in weitem Umfang verwendet. Besonders bewährt haben sich Kapseln aus Hartgelatine oder Weichgelatine, und sie sind daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das zumindest die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende wasserlösliche Material ein wasserlösliches Coating. Solche Coatings oder Hüllsubstanzen werden zum Umhüllen waschaktiver Substanzen bereits im Stand der Technik verwendet und lassen sich – vergleichbar den Folienmaterialien – hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften wie beispielsweise hinsichtlich der Wasserlöslichkeit, des Schmelzpunktes oder Schmelzbereichs genau auf bestimmte technische Erfordernisse einstellen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind zum Umhüllen waschaktiver Zubereitungen Coatings, die im engeren Sinn wasserlöslich sind, genauso gut geeignet wie Coatings, die sich in wäßriger Umgebung bei Einstellen bestimmter physikalischer oder chemischer Bedingungen wie beispielsweise bei einer bestimmten Temperatur oder einem bestimmten pH-Wert auflösen, weil sie beispielsweise

schmelzen und die Hüllsubstanzen dann in Wasser dispergiert werden und die vorher mit der Umhüllung bzw. Umfassung versehenen Inhaltsstoffe freisetzen.

In diesem Sinn umfaßt der Begriff "wasserlöslich" im Rahmen der vorliegenden Erfindung generell nicht nur die Eigenschaft der Umfassungen der waschaktiven Zubereitungen, von einem wäßrigen Medium (im engeren Sinn) aufgelöst zu werden, sondern auch die Eigenschaft (im weiteren Sinn), sich bei Einstellen bestimmter physikalischer oder chemischer Bedingungen in der wäßrigen Umgebung so zu verändern, daß die physikalische Integrität verlorenght und die Umfassung die Inhaltsstoffe in die wäßrige Phase freisetzt. Das Schmelzen und anschließende Dispergieren des Materials der Umfassung in wäßriger Phase ist dafür ein typisches (nicht jedoch beschränkendes) Beispiel.

Grundsätzlich sollten die Coatings oder Hüllsubstanzen einen Schmelzbereich in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden waschaktiven Stoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen ausreichenden Schutz für die eingeschlossenen waschaktiven Stoffe zu bieten. Bevorzugt weisen die Substanzen der Coatings oder die Hüllsubstanzen Schmelzbereiche auf, die zwischen etwa 45 °C und etwa 75 °C liegen. Der Ausdruck "Schmelzbereich" bedeutet in diesem Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des genannten Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Als besonders wirksam haben sich in diesem Zusammenhang Coatings aus Wachsen erwiesen, wenn sie direkt auf die waschaktive Zubereitung oder ihre Einzelkomponenten aufgebracht werden, und solche Coatings sind daher wegen der leichten Aufbringbarkeit und der Möglichkeit, die Wasserlöslichkeit exakt einzustellen und damit auf die Gegebenheiten optimal abzustimmen, besonders bevorzugt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40 °C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, nämlich natürliche Wachse, chemisch modifizierte Wachse und synthetische Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs) oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglykolwachse verstanden.

Als Hüllmaterialien oder Coatings einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die oben angegebenen Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Firma Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyltartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Firma Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Produkt Tegin® 90 (Firma Goldschmidt), ein Glycerinmono-stearat-palmitat. Auch Schellack-KPS-Dreiring-SP (Firma Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial bzw. Coating einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren ("Wachssäuren") als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der waschaktiven Zubereitungen kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Firma Pamentier & Co.) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Hüllmaterial einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanamide, aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglykol-Verbindungen.

Bevorzugt enthält in den erfindungsgemäß verwendeten Coatings die Hüllsubstanz überwiegend Paraffinwachs. Weiter bevorzugt sind wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen Hüllsubstanzen, noch mehr bevorzugt noch mehr, Paraffinwachse. Besonders geeignet sind Paraffinwachs-Gehalte (bezogen auf die gesamte Hüllsubstanz) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer ganz besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten Hüllsubstanz aus Paraffinwachs. Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittel-Umgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet, wie sie beispielsweise bei Wachsestern zu erwarten ist, da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Die bevorzugt zu verwendenden Paraffinwachse weisen

im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70 °C auf, besonders bevorzugt mehr als 60 °C. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffinwachs können bei Unterschreitung der Schmelztemperatur in der Wasch- oder Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf der zu waschenden Wäsche oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen zu einem unschönen Aussehen von Wäsche oder Reinigungsgut und sollten daher vermieden werden. Die Hüllsubstanzen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, enthalten ein Paraffinwachs mit einem Schmelzereich von 50 °C bis 60 °C.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (etwa 10 bis etwa 30 °C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmendem Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der mit dem Hüllmaterial gecoateten Partikel gegenüber Stößen und Reibung an anderen Oberflächen, was zu einem besseren Schutz der in den Partikeln enthaltenen waschaktiven Substanzen führt.

Die Hüllsubstanz kann neben Paraffinwachsen als Hauptbestandteil noch ein oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Hüllsubstanz bzw. das Coating bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die damit umhüllten Partikel wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von 30 °C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und sollte vorzugsweise bei 5 mg/l liegen. In jedem Fall sollte die Umhüllung eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit auch in Wasser bei erhöhten Temperaturen aufweisen, um eine von der Temperatur unabhängige Freisetzung der waschaktiven Substanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend genannte Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von waschaktiven Zubereitungen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Wasch- oder Reini-

gungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn beispielsweise beim Geschirrspülen im Hauptgang mit relativ niedrigerer Temperatur (beispielsweise 45 °C) gespült wird, so daß die waschaktive Substanz aus den ein Klarspülmittel umfassenden gecoateten Partikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (z. B. > 55 °C) freigesetzt wird.

Im Rahmen der Erfindung bevorzugt verwendete Hüllsubstanzen bzw. Coatings umfassen einen oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40 °C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Unabhängig von der speziellen Ausführungsform des wasserlöslichen Materials, das die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfaßt und damit verhindert, daß diese vorzeitig in die Flotte abgegeben wird, ist es besonders bevorzugt, daß dieses Material ein nicht kaltwasserlösliches Material ist. Damit kann verhindert werden, daß die zweite waschaktive Zubereitung in die Flotte gelangt, bevor die Temperatur des Wasch- bzw. Reinigungsgangs die für den Hauptwaschgang bzw. Hauptspülgang erforderliche Temperatur (in dem Fall, daß die zweite waschaktive Zubereitung für den Hauptwaschgang oder Hauptspülgang gedacht ist) oder die für den Nachwaschgang bzw. Nachspülgang erforderliche Temperatur (in dem Fall, daß die zweite waschaktive Zubereitung für den Nachwaschgang bzw. Nachspülgang gedacht ist) erreicht.

Weiter bevorzugt ist es erfindungsgemäß, daß auch die erste und gegebenenfalls die dritte und sogar weitere (vierte, fünfte usw.) waschaktive Zubereitungen, die in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten sind, einzeln (d. h. die erste oder die dritte oder) oder jeweils (d. h. die erste und die dritte und) oder auch teilweise (d. h. die erste und die dritte oder die erste und die vierte oder) von einem wasserlöslichen Material oder von wasserlöslichen Materialien umfaßt sind. Diese Materialien können der gleichen physikalischen Gruppe (Folie, Kapsel, Coating etc.) oder chemischen Gruppe (PVAL-Folien; PVP-Folien, PEOX-Folien etc.) oder jeweils verschiedenen Gruppen an-

gehören. Für ihre Zusammensetzung gelten die obigen Ausführungen sinngemäß. Mit anderen Worten: Der Fachmann kann in Analogie zu der oben für die Umfassung der zweiten abgemessenen Menge einer waschaktiven Zubereitung angegebenen Offenbarung auch eine Umfassung für die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung und/oder eine Umfassung für die gegebenenfalls vorhandene dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung und/oder auch eine Umfassung für gegebenenfalls vorhandene weitere abgemessene Mengen waschaktiver Zubereitungen wählen, wobei er in erster Linie zu beachten hat, welche Komponenten die jeweiligen waschaktiven Zubereitungen als Teilportionen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten, wann (und bei welchen Temperaturen) sie in die Flotte abgegeben werden sollen und gegebenenfalls wie schnell dies geschehen soll. Die oben angegebenen Kriterien gelten für die weiteren wasserlöslichen Materialien sinngemäß.

So entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, worin zusätzlich die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem ersten wasserlöslichen Material umfaßt ist und dieses erste wasserlösliche Material ein bei einer Temperatur unterhalb oder gleich der ersten Temperatur wasserlösliches Material ist. Die Temperatur ist im Fall, daß die erste waschaktive Zubereitung eine Zubereitung für den Vorwaschgang oder Vorspülgang ist, die Maximaltemperatur eines Vorwaschgangs bzw. Vorspülgangs und ist üblicherweise die Temperatur des kalten Wassers. In dem Fall, daß die erste waschaktive Zubereitung eine Zubereitung für den Hauptwaschgang oder Hauptspülgang ist, die Maximaltemperatur eines Hauptwaschgangs bzw. Hauptspülgangs und ist beim Spülen üblicherweise eine Temperatur unterhalb von 45 °C, besonders bevorzugt eine Temperatur im Bereich von 30 bis 45 °C.

Weiter bevorzugt ist es erfindungsgemäß, daß zusätzlich die dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem dritten wasserlöslichen Material umfaßt ist und dieses dritte wasserlösliche Material ein bei einer Temperatur

oberhalb der zweiten Temperatur wasserlösliches Material ist. Beispiele hierfür sind aus Vor-, Haupt- und Nachwasch- bzw. -spülkomponente bestehende Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung. In diesem Fall ist das die dritte waschaktive Zubereitung für den Nachwaschgang bzw. Nachspülgang umfassende wasserlösliche Material bei hoher Temperatur löslich, für den Fall des Spülens beispielsweise bei $> 45^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt bei 50 bis 55°C , aber auch hinauf bis zu 65°C .

Weiter bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen bestehen darin, daß die ersten und die zweiten und gegebenenfalls die dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen in Form miteinander verbundener, separat von dem ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten wasserlöslichen Material umfaßter Teil-Portionspackungen vorliegen. Dabei sind die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen nicht auf insgesamt zwei oder gegebenenfalls drei waschaktive Zubereitungen und diese jeweils einzeln umfassende wasserlösliche Materialien beschränkt, sondern können genauso gut auch vier oder fünf oder mehr Teil-Portionspackungen umfassen, die zu einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion verbunden sind. Die einzelnen waschaktiven Zubereitungen können jeweils von dem wasserlöslichen Material umfaßt sein, dessen Wasserlöslichkeit genau auf die Bedingungen (beispielsweise die Temperaturbedingungen) eingestellt ist, bei denen sich eine optimale und zügige Löslichkeit des die jeweilige Zubereitung umfassenden wasserlöslichen Materials in der Flotte einstellen und damit den Inhalt der jeweiligen Teil-Portion in die Flotte abgeben soll. Die zwei, drei oder mehr Teil-einheiten sind zu einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung verbunden.

In anderen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen können von einem Folienbeutel oder einer Kapsel mehrere waschaktive Zubereitungen oder Teilportionen umfaßt sein. Die Wasserlöslichkeit des mehrere Teilportionen umfassenden Folienbeutels wird dann bevorzugt auf die Temperatur eingestellt, bei der die Komponente in die Flotte abgegeben werden soll, die im Wasch- oder Reinigungsgang am ehesten gebraucht wird. Bei

Erreichen der Temperatur beginnt sich die wasserlösliche Umfassung aufzulösen und setzt mehrere Komponenten der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte frei. Diese lösen sich (und folglich wirken) in der Flotte jedoch nicht zwingend gleichzeitig. Vielmehr kann eine der Komponenten durch geeignete Maßnahmen in ihrem Löseverhalten verzögert sein, so daß sie erst später in die Flotte freigesetzt wird, beispielsweise bei einer höheren Temperatur. Besonders bevorzugt findet sich ein derartiger Fall bei einer aus einer waschaktiven Zubereitung für den Hauptspülgang einer Geschirrspülmaschine und einer waschaktiven Zubereitung für das Klarspülen bestehenden Reinigungsmittel-Portion. Letztere kann beispielsweise durch Einbetten in eine erst bei den Temperaturen des Klarspülgangs (beispielsweise $> 55^{\circ}\text{C}$) schmelzbaren Matrix löseverzögert sein. Weiter bevorzugt ist ein Fall, in dem eine mehrere verschiedene waschaktive Zubereitungen für der Hauptspülgang und gegebenenfalls eine waschaktive Zubereitung für den Klarspülgang enthaltende Reinigungsmittel-Portion von einer bei der Temperatur zu Beginn des Hauptspülgangs wasserlöslichen Folie umfaßt werden. Bei Lösen der Folie in warmem Wasser (beispielsweise bei 22°C) wird nur eine für den Hauptspülgang vorgesehene Teilportion in der Flotte gelöst, während die anderen Komponenten durch geeignete Maßnahmen (Einbetten in eine Matrix, Verpressen, Umgeben mit einem Coating usw.) vor dem sofortigen Lösen in der Flotte geschützt sind. Sie lösen sich erst zu einem späteren Zeitpunkt bei Eintreten anderer Verfahrensbedingungen, beispielsweise bei höherer Temperatur oder einem anderen pH-Wert.

Die Teileinheiten der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion können beispielsweise aus Beuteln aus zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, unterschiedlichen Foliensorten oder Kapseln mit zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, Kammern aus Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen. Die verschiedenen Foliensorten der Beutel oder die verschiedenen Materialien der Kammern der Kapseln werden auf eine Löslichkeit in Wasser bei unterschiedlichen Bedingungen, beispielsweise bei unterschiedlichen Temperaturen oder bei verschiedenen Verweilzeiten in der wäßrigen Flotte, eingestellt. Sie setzen dann ihren jeweiligen Inhalt, d. h. die ersten, zweiten und gegebe-

nenfalls dritten und weitere waschaktive Zubereitungen in die Flotte frei, wenn die Bedingungen eintreten, auf deren Wasserlöslichkeit die jeweiligen Materialien eingestellt sind. Dies sind bevorzugt die Temperaturen der jeweiligen Waschgänge bzw. Spülgänge, können jedoch genauso gut andere, im Wasch- oder Spülgang reproduzierbar einstellbare Bedingungen sein.

In einer alternativen Ausführungsform, die ebenfalls aufgrund ihres kompakten Erscheinungsbilds bevorzugt ist und anwendungstechnische, logistische und vertriebstechnische Vorteile bietet, betrifft die Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen, worin die ersten und die zweiten und gegebenenfalls die dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen vorliegen in sandwichartig aufgebauter oder nach dem Prinzip Schale - Kern aufgebauter Form mit den Schichten erstes wasserlösliches Material – erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung – zweites wasserlösliches Material – zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung – (gegebenenfalls) drittes wasserlösliches Material – dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, angegeben von außen nach innen. Auch in diesem Fall ist ein solcher Schale – Kern – Aufbau nicht auf drei Schichten waschaktiver Zubereitungen, gegebenenfalls jeweils mit den sie umgebenden wasserlöslichen Materialien, beschränkt, sondern kann auch weitere "Schichten" waschaktiver Zubereitungen, gegebenenfalls umfaßt von wasserlöslichen Materialien, umfassen.

In einem solchen Aufbau findet sich die abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die im ersten Wasch- oder Reinigungsgang wirken soll und damit bei der niedrigsten Temperatur, am weitesten außen und ist vorzugsweise (aber nicht notwendigerweise) von einem wasserlöslichen Material umfaßt, das bei den Bedingungen (beispielsweise bei der Temperatur) wasserlöslich ist, die im ersten Wasch- bzw. Reinigungsgang herrscht, in dem die so aufgebaute Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zur Anwendung kommt. Die – nach innen gehend – nächste Schicht ist die zweite waschaktive Zubereitung, die jedenfalls von einem (zweiten) wasserlöslichen Material umfaßt ist. Dessen Wasserlöslichkeit ist so eingestellt, das sich das (zweite) wasserlösliche Material bei der Temperatur des zweiten Wasch- oder Reinigungsgangs optimal und zügig in der wäßrigen Flotte löst. Für eine gegebenenfalls vorhandene, weiter innen liegende dritte, vierte usw. waschaktive Zubereitung gilt das oben Beschriebene sinngemäß.

In den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung sind bevorzugt die ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen jeweils unabhängig voneinander formkörperartige, pulverförmige, gelförmige oder flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitungen. Dabei können formkörperartige Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitungen vorliegen als Granulate, Tabletten, Blöcke, Briketts, Ringe oder andere Formkörper; insbesondere Tabletten, Blöcke oder Briketts können einheitlich geformte Körper oder Körper sein, die Vertiefungen, Aussparungen, Rillen o. ä. aufweisen, die zur Unterbringung besonderer Komponenten der Zubereitungen dienen oder auch für anwendungstechnische Zwecke auf- oder angebracht wurden. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitungen können Lösungen, Suspensionen oder andere, für Wasch- und Reinigungszwecke bekannte flüssige Systeme sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen enthalten einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie – in dem Fall, daß die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zumindest zum Teil als Formkörper vorliegen - Binde- und Desintegrationshilfsmittel. Diese Stoffklassen werden nachstehend beschrieben.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder

saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -

Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Tenside in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Ten-sid(e), enthalten, jeweils bezogen auf die Wasch- und Reinigungsmittel-Portion.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhalten- den Beschränkungen im Weg. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel-Portion, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittel-Portion, enthalten

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch

Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nicht-ionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%.

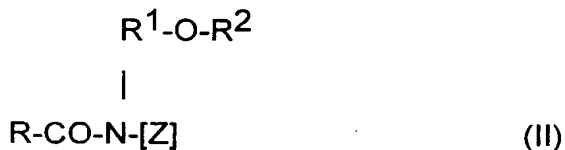
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, neben anionischen und nichtionischen Tensiden auch kationische Tenside einzusetzen. Ihr Einsatz erfolgt dabei bevorzugt als Waschleistungsbooster, wobei nur kleine Mengen an kationischen Tensiden erforderlich sind. Werden kationische Tenside eingesetzt, so sind sie in den Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen um Waschmittel handelt, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen um Reinigungsmittel handelt, insbesondere um Geschirrspülmittel, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist auch bei Reinigungs- bzw. Geschirrspülmitteln nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

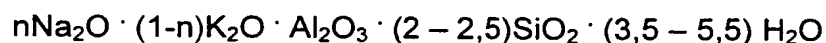
Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen können üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzte Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehand-

lung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Ein gegebenenfalls eingesetzter feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith des P-Typs wird Zeolith MAP (z. B. Handelsprodukt: Doucil A24 der Firma Crossfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter)

auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist in Waschmitteln auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säureungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70.000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um gewichtsmittlere Molmassen M_w der

jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molmasse von 2.000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate bevorzugt sein, die Molmassen von 2.000 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt von 3.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure

mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B 0 727 448, Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sich auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A 43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C 42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 43 03 320 und DE-A 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A 195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Co-Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, die durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen, beispielsweise wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 280 223. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose ist, welche ein DE von 100 besitzt. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucose-sirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2.000 bis 30.000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, die in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren zu ihrer Herstellung sind insbesondere aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 232 202, EP-A 0 427 349, EP-A 0 472 042 und EP-A 0 542 496 sowie aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligo-

saccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A 196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat sind weitere geeignete Co-Builder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in der Druckschrift US-A 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US-A 4,524,009 und US-A 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 150 930 und in der japanischen Patentanmeldung JP-A 93/339,896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Co-Builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Co-Builder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Co-Builder-Eigenschaften stellen die Phosphate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Co-Builder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH = 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutralreagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der

Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen zu bilden, als Co-Builder eingesetzt werden.

Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Builder können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weitere in Wasch- oder Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren Korrosionsinhibitoren und Klarspültenside enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Werden Reinigungs- oder Bleichmittel-Zubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat; (b) die aliphatischen

oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxysteearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxy-capronsäure [Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidoper-succinate; und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenlindiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere

Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Line einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirrspülmittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, daß das Wirkungs-

optimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen ist es möglich, Enzyme auch im Vorspülgang zu verwenden und damit den Vorspülgang zusätzlich zum Hauptspülgang für eine Enzymeinwirkung auf Verschmutzungen des Spülguts zu nutzen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist also, der für den Vorspülgang vorgesehenen waschaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel-Portion Enzyme zuzusetzen und eine derartige Zubereitung dann – weiter bevorzugt – mit einem bereits bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material zu umfassen, um beispielsweise die enzymhaltige Zubereitung vor einem Wirkungsverlust durch Umgebungsbedingungen zu schützen. Die Enzyme sind weiter bevorzugt für den Einsatz unter den Bedingungen des Vorspülgangs, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen dann sein, wenn die Enzymzubereitungen flüssig vorliegen, wie sie teilweise im Handel angeboten werden, weil dann eine schnelle Wirkung erwartet werden kann, die bereits im (relativ kurzen und in kaltem Wasser durchgeführten) Vorspülgang eintritt. Auch wenn – wie üblich – die Enzyme in fester Form eingesetzt werden und diese mit einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Material versehen sind, das bereits in kaltem Wasser löslich ist, können die Enzyme bereits vor dem Hauptwaschgang bzw. Hauptreinigungsgang ihre Wirkung entfalten. Vorteil der Verwendung einer Umfassung aus wasserlöslichem Material, insbesondere aus kaltwasserlöslichem Material ist, daß das Enzym/die Enzyme in kaltem Wasser nach Auflösen der Umfassung schnell zur Wirkung kommt/kommen. Damit kann deren Wirkungszeit ausgedehnt werden, was dem Wasch- bzw. Spülergebnis zugute kommt.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform noch weitere Additive, wie

sie aus dem Stand der Technik als Additive für Wasch- bzw. Reinigungsmittel-Zubereitungen bekannt sind. Diese können entweder einer oder mehreren, im Bedarfsfall auch allen Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden oder – wie in der parallel anhängigen Patentanmeldung Nr. 199 29 098.9 mit dem Titel "Wirkstoff-Portionspackung" beschrieben – in die wasserlöslichen, die waschaktiven Zubereitungen umfassenden Materialien, also beispielsweise in die wasserlöslichen Folien, aber auch in die erfindungsgemäßen Kapseln oder Coatings eingearbeitet werden.

Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß verwendeter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Diese werden als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Polymerlösung beigegeben, die in die Folie umgewandelt wird, oder werden einer Teil-Portion (waschaktiven Zubereitung) eines Wasch- oder Reinigungsmittels in fester oder flüssiger Form zugesetzt. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino-)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl-)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl-)diphenyls oder 4-(4-Chlorstryryl-)4'-(2-sulfostryryl-)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind UV-Schutz-Substanzen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die beim Waschprozeß oder bei dem nachfolgenden Weichspülprozeß in der Waschflotte freigesetzt werden und die sich auf der Faser akkumulativ anhäufen, um dann einen UV-

Schutz-Effekt zu erzielen. Geeignet sind die unter der Bezeichnung Tinosorb im Handel befindlichen Produkte der Firma Ciba Speciality Chemicals.

Weitere denkbare und in speziellen Ausführungsformen bevorzugte Additive sind Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der wasserlöslichen Folie beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schauminhibitoren, aber auch Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Verpackungen oder Teile solcher Verpackungen von Kindern verhindern können.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produkt-anmutung in Wasch- und Reinigungsmittel üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der waschaktiven Zubereitungen und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben. Die Farbstoffe sind erfindungsgemäß in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen von unter 0,01 Gew.-% zugegen.

Eine weitere Klasse von Additiven, die erfindungsgemäß den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen bzw. Spülen Cobuilder-Eigenschaften zeigen, also zum Beispiel Polyacrylsäuren, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymere. Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und andere Vergrauungsinhibitoren, wie Copolymere von Polyvinylpyrrolidon, Cellulose-Ether und dergleichen. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kommen als Polymere auch sogenannte Soil Repellents in Frage. Sind dies Polymere, die auf Fasern oder harte Oberflächen aufziehen und dort einer Wiederanschmutzung entgegenwirken. Einschlägige Verbindungen dieser Art sind dem Waschmittelfach-

mann bekannt. Es handelt sich um Polyester der Terephthalsäure und des Ethylenglykols, die teilweise mit Sulfonsäuregruppen modifiziert sind.

Eine weitere Gruppe von Additiven sind Bleichkatalysatoren, insbesondere Bleichkatalysatoren für maschinelle Geschirrspülmittel oder Waschmittel. Verwendet werden hier Komplexe des Mangans und des Cobalts, insbesondere mit stickstoffhaltigen Liganden.

Eine weitere im Sinne der Erfindung bevorzugte Gruppe von Additiven sind Silberschutzmittel. Es handelt sich hier um eine Vielzahl von meist cyclischer organischer Verbindungen, die ebenfalls dem hier angesprochen Fachmann geläufig sind und dazu beitragen, das Anlaufen von Silber enthaltenden Gegenständen beim Reinigungsprozeß zu verhindern.

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte Soil Repellents. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxyprop-oxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Eine weitere Gruppe von Additiven sind Klarspültenside. Solche Klarspültenside liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern. Klarspültenside sind üblicherweise schwachschäumenden Niotenside.

Alle diese Additive werden den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen bis höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, zugesetzt. Wie bereits gesagt, kann der Zusatz auch zu einem Material einer wasserlöslichen Umfassung erfolgen, das die oder eine der waschaktive(n) Zubereitung(en) umfaßt. Um die Ausgewogenheit der Rezeptur zu erhalten, ist es dem Fachmann daher möglich, das Kunststoffmaterial für die Umfassung entweder in seinem Gewicht zu steigern, um so den Depot-Effekt der gemäß Erfindung erzielt wird, auszunutzen oder aber die genannten Additive zusätzlich zumindest anteilsweise in der restlichen waschaktiven Zubereitung zu halten. Dies ist jedoch weniger bevorzugt.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (Weichspülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsali-cylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z. B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

Zu den Ketonen zählen die Ionone, α -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion.

Die Duftstoffe können direkt in die waschaktiven Zubereitungen eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (waschaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, daß sie in einem Waschmittel in einer für den Nachwaschgang oder Weichspülgang vorgesehenen Teil-Waschmittel-Portion bzw. in einem Reinigungsmittel, besonders in einem Geschirrspülmittel, in einer für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang vorgesehenen Teil-Reinigungsmittel-Portion, speziell Teil-Spülmittel-Portion, enthalten sind. Sie müssen daher erfindungsgemäß von einem nur bei den Bedin-

gungen (insbesondere bei der Temperatur) des Nachwaschgangs bzw. Nachspülgangs wasserlöslichen, bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) der vorangehenden Waschgänge bzw. Spülgänge wasserunlöslichen Material, insbesondere von einer entsprechenden Folie oder Kapsel umfaßt sein. Erfindungsgemäß ist dies beispielsweise mit einem aus mehreren Kammern bestehenden Beutel aus Folien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit machbar.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen können in einer ganzen Reihe von unterschiedlichen Ausgestaltungen vorliegen. Derartige Ausgestaltungen können von den im einzelnen verwendeten Komponenten abhängen, insbesondere von den waschaktiven Zubereitungen, können jedoch auch in gewissen Grenzen frei wählbar sein.

So liegen zahlreiche waschaktive Zubereitungen in Form von Pulvern oder Pulvermischungen vor, so daß es sich anbietet Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung als Kombinationen pulverförmiger Komponenten vorzusehen, beispielsweise als Kombinationen pulverförmiger Komponenten in Folienbeuteln mit mehreren Kammern oder Schichten oder als Kombinationen pulverförmiger Komponenten in Kapseln. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung können die festen, beispielsweise pulverförmigen, Komponenten zu Granulaten oder Perlen verarbeitet vorliegen und in Form von Granulaten oder Perlen – vergleichbar den Pulvern – in Beutel aus Folie mit mehreren Schichten oder Kammern oder in Kapseln verpackt sein, in welcher Form sie dann unmittelbar zum Waschen oder Reinigen zum Einsatz kommen.

Einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entsprechend können die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen auch in Form von zu Körpern verpreßten Feststoffen vorliegen, die jede beliebige Form haben können; derartige Formkörper (wie Tabletten, Blöcke, Briketts, Ringe o. ä.) sind aus dem Stand der Technik bekannt und können auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verwendung finden. Insbesondere können derartige Formkörper auch Vertiefungen, Mulden, Einschnitte o.ä. aufweisen, die speziellen Zwecken der Unterbrin-

gung einzelner waschaktiver Zubereitungen dienen. Selbstverständlich sind auch Formkörper in Kombination mit Pulvern, in Kombination mit Flüssigkeiten (letztere beispielsweise dann in einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Material gemäß der Erfindung) oder in Kombination mit einer in eine schmelzbare Matrix eingebetteten waschaktiven Zubereitung im Rahmen der vorliegenden Erfindung.

Über die vorstehend im Detail beschriebenen Wasch-oder Reinigungsmittel-Portionen hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von erste und zweite abgemessene Mengen waschaktiver Zubereitungen umfassenden Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der vorangehenden Beschreibung, das die Schritte umfaßt, daß man

- (a) zumindest ein bei einer definierten Temperatur wasserlösliches Material bereitstellt; und
- (b) mit diesem zumindest eine der ersten und zweiten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen unter Bildung einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion umfaßt.

Bevorzugt wird das Verfahren in der Weise durchgeführt, daß man

- (a) zumindest ein oberhalb einer ersten Temperatur wasserlösliches Material bereitstellt;
- (c) mit diesem die bei einer Temperatur oberhalb der ersten Temperatur in wäßriger Phase wirkende abgemessene Menge einer zweiten waschaktiven Zubereitung umfaßt und so eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion bildet; und
- (d) eine abgemessene Menge einer ersten waschaktiven Zubereitung und gegebenenfalls eine abgemessene Menge einer dritten waschaktiven Zu-

bereitung mit der nach (b) hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion zu einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion kombiniert.

In bevorzugten Ausführungsformen dieses Verfahrens umfaßt man die abgemessene Menge einer ersten waschaktiven Zubereitung und gegebenenfalls die abgemessene Menge einer dritten waschaktiven Zubereitung mit je einem wasserlöslichen Material, das sich bei einer niedrigeren bzw. höheren Temperatur in Wasser löst als das die zweite waschaktive Zubereitung umfassende Material.

Erfindungsgemäß wählt man vorzugsweise als zweites wasserlösliches Material und gegebenenfalls als erstes und drittes wasserlösliches Material, die die zweite abgemessene Menge und gegebenenfalls die erste und die dritte abgemessene Menge waschaktiver Zubereitungen umfassen, Materialien ähnlicher chemischer Zusammensetzung, die eine unterschiedliche Wasserlöslichkeit haben. Wie bereits oben detailliert ausgeführt, ist es besonders bevorzugt, als zweites wasserlösliches Material und gegebenenfalls als erstes und als drittes wasserlösliches Material wasserlösliche Polymerfolien, weiter bevorzugt Polyvinylalkohol-Folien, noch weiter bevorzugt bei den Temperaturen des jeweiligen Schritts des Wasch- oder Reinigungsvorgangs wasserlösliche Polyvinylalkohol-Folien, zu wählen. Mit diesen läßt sich eine den jeweiligen Bedingungen exakt angepaßte Einstellung der Wasserlöslichkeit der Materialien erzielen und damit in einem Wasch- oder Reinigungsverfahren erreichen, daß sich die ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen nur in dem Gang des Wasch- oder Reinigungsverfahrens in die Flotte ergießen, in dem sie ihre optimale Wirkung entfalten.

Die Erfindung umfaßt abschließend auch ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen, worin man eine Waschmittel-Portion gemäß der oben genauer ausgeführten Beschreibung in einer Waschmaschine platziert und durch Wasserzugabe und Einstellen der Temperatur auf den Temperaturwert, bei dem sich das die jeweilige Waschmittel-Teilportion umfassende wasserlösliche Material löst, die Waschmittel-Teilportion in die Waschflotte freisetzt,

während die anderen Waschmittel-Teilportionen vor einem Kontakt mit der Waschflotte geschützt sind und bei anderen Temperaturen freigesetzt werden, sowie ein Reinigungsverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, worin man eine Reinigungsmittel-Portion nach einem der obigen detaillierten Beschreibung in einer Geschirrspülmaschine platziert und durch Wasserzugabe und Einstellen der Temperatur auf den Temperaturwert, bei dem sich das die jeweilige Reinigungsmittel-Teilportion umfassende wasserlösliche Material löst, die Reinigungsmittel-Teilportion in die Reinigungsflotte freisetzt, während die anderen Reinigungsmittel-Teilportionen vor einem Kontakt mit der Reinigungsflotte geschützt sind und bei anderen Temperaturen freigesetzt werden. Um letzteres zu erreichen, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man die Reinigungsmittel-Portion, wie sie oben im einzelnen beschrieben wurde, in die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine oder im wasserumspülten Innenraum einer Geschirrspülmaschine platziert.

Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiel

Die Reinigungsleistung verschiedener Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung beim Reinigen von Geschirr wurde nach einem Standard-Verfahren untersucht. In einer Geschirrspülmaschine der Firma Miele (Typenbezeichnung: G 593 SC) wurden Standard-Anschmutzungen (100 g frozen cube) von Geschirr gemäß der Aufstellung in der nachfolgenden Tabelle 1 im Hauptspülgang (Programm Universal 55°C) bei einer Wasserhärte von 16 °d gespült.

Tabelle 1

Nr.	Anschmutzung
1	Tee-Flecken
2	Milch

3	Hackfleisch (eingebrannt)
4	Hackfleisch (angebacken) (DIN)
5	Weichei (Abtrag)
6	Ei + Milch
7	Hafer (DIN)
8	Stärke-Mischung (Abtrag)

Die Reiniger-Zubereitung wurde in Komponenten-Gruppen bzw. Einzelkomponenten K0 bis K4 nach der in Tabelle 2 angegebenen Mengenverteilung aufgeteilt.

Tabelle 2

Komponente	Gew.-%	Menge [g]				
		K0	K1	K2	K3	K4
Natriumtripolyphosphat	55,0	13,8	-	-	-	-
Calc. Soda	22,6	5,7	-	-	-	-
Silicat	5,0	1,3	-	-	-	-
Perborat	10,0	-	2,5	-	-	-
TAED	2,0	-	-	-	0,5	-
Amylase	2,0	-	-	0,5	-	-
Protease	1,4	-	-	0,4	-	-
C _{12/14} -Fettalkoholcarboxylat (EO ₅ /PO ₄)	2,0	-	-	-	-	0,5

Anmerkung:

Die Gew.-%-Angabe ist auf das Gesamtgewicht der Reiniger-Komponenten bezogen. "K0", "K1", "K2" usw. bezeichnen die Nummer der Reiniger-Komponente bzw. Gruppe von Reiniger-Komponenten in Tabelle 3.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Reiniger-Komponenten K0 bis K4 wurden in der aus Tabelle 3 ersichtlichen Weise eingeschweißt in

- kaltwasserlösliche PVAL-Folie: kwl;
- bei 40 °C wasserlösliche PVAL-Folie: 40; bzw.
- bei 60 °C wasserlösliche PVAL-Folie: 60.

Die PVAL-Folien waren SOLUBLON-Folien der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. der Typen KA30 (kwl), BP (40) und LA (60).

Alle Reinigungsmittel-Teilportionen wurden zu einer Reinigungsmittel-Portion kombiniert und im Geschirrspül-Hauptgang mit einem Temperaturprofil zwi-

schen 15 °C und 60 °C verwendet. Als Vergleich diene eine Reinigungsmittel-Portion aus den gleichen Komponenten wie in Tabelle 2 (Gesamtgewicht: 25,2 g, d. h. dieselben Mengen aller Komponenten), die nicht in eine PVAL-Folie verpackt war.

Die in der nachfolgenden Tabelle 3 angegebenen Meßdaten der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsbeispiels (Vgl.) sind der Mittelwert aus jeweils 6 Messungen derselben Anschmutzung. Es wurden folgende Bewertungen zugrundegelegt:

1. Tee-Flecken: Bewertungsskala 1 bis 10; 1 = kaum entfernt; 10 = vollständig entfernt
2. Milch: siehe 1.
3. Hackfleisch (eingebrannt): siehe 1.
4. Hackfleisch (angebacken) (DIN): siehe 1.
5. Weichei (Abtrag): Abtrag der Anschmutzung in %.
6. Ei + Milch: siehe 1.
7. Hafer (DIN): siehe 1.
8. Stärke-Mischung (Abtrag): Abtrag der Anschmutzung in %.

Tabelle 3**Anschmutzung / Bewertung der Reinigungsleistung**

Bsp.	Folie	Komponente	1.	2.	3.	4.	5.*	6.	7.	8.*
1	kwI	K0								
	kwI	K1	6,5	7,3	8,5	9,2	70	10,0	8,0	95
	40	K2								
	40	K3								
	60	-								
2	kwI	K0								
	kwI	K1	7,2	8,0	8,0	9,2	61	10,0	8,5	99
	40	K3								
	40	-								
	60	K2								
3	kwI	K0								
	kwI	K2	5,8	9,0	7,0	9,2	84	10,0	8,2	98
	40	K1								
	40	K3								
	60	-								
4	kwI	K0								
	kwI	K2	6,8	7,8	7,5	9,2	83	10,0	8,0	96
	40	K1								
	40	-								
	60	K3								
Vgl.	-	-	6,3	8,5	7,7	9,2	86	10,0	7,2	98

Anmerkung: (*): Angaben bedeuten den Anschmutzungs-Abtrag in “%”.

Die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse zeigen, daß bei den meisten Anschmutzungen unabhängig von der temperaturbedingten Reihenfolge, mit der die waschaktiven Zubereitungen zugesetzt wurden, ein gutes, mit dem Stand der Technik vergleichbares Reinigungsergebnis erzielt werden konnte. In einigen Fällen (Anschmutzung 7) wurden sogar in allen Fällen bessere Ergebnisse erzielt.

Bei einer Anschmutzung des Geschirrs mit Weichei war das Ergebnis signifikant besser in all den Fällen, in denen die enzymhaltige Zubereitung (Komponente K2) vor dem Bleichmittel Eingang in die wäßrige Phase fand (Beispiele 3 und 4),

beispielsweise dadurch, daß das Bleichmittel in einer wasserlöslichen Folie eingeschlossen war, die bei der Temperatur noch nicht wasserlöslich geworden war, bei der die Enzym-Zubereitung bereits in die wäßrige Phase übertrat.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, insbesondere zur Beschickung einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Programmlauf, enthaltend
 - eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer ersten Temperatur in die wäßrige Phase übergeht;
 - eine zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur unterhalb oder gleich einer zweiten Temperatur, die oberhalb der ersten Temperatur liegt, in die wäßrige Phase übergeht;
 - wenigstens ein wenigstens eine der abgemessenen Mengen einer waschaktiven Zubereitung umfassendes, bei einer definierten Temperatur wasserlösliches Material.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1, worin zumindest die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem bei einer Temperatur oberhalb der ersten Temperatur wasserlöslichen Material umfaßt ist.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, zusätzlich umfassend eine dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die bei einer Temperatur oberhalb der zweiten Temperatur in die wäßrige Phase übergeht.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende wasserlösliche Material eine wasserlösliche Verpackung, vor-

zugsweise eine wasserlösliche Polymerfolie, weiter bevorzugt eine Polyvinylalkohol-Folie, noch weiter bevorzugt eine bei Temperaturen oberhalb von 30 °C wasserlösliche Polyvinylalkohol-Folie ist.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende wasserlösliche Material eine wasserlösliche Kapsel ist, bevorzugt eine Gelatine-Kapsel ist, weiter bevorzugt eine Kapsel aus Weichgelatine ist.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das die zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung umfassende wasserlösliche Material ein Coating ist, bevorzugt ein Coating aus einem oder mehreren Wachs(en) ist, weiter bevorzugt ein Coating aus einem oder mehreren, bei einer Temperatur oberhalb von 30 °C schmelzenden, bei einer darunter liegenden Temperatur nicht wasserlöslichen Wachs(en) ist.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 4 bis 6, worin das wasserlösliche Material ein nicht kaltwasserlösliches Material ist, bevorzugt ein nicht bei einer Temperatur unterhalb oder gleich der ersten Temperatur wasserlösliches Material ist.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin zusätzlich die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem ersten wasserlöslichen Material umfaßt ist und dieses erste wasserlösliche Material ein bei einer Temperatur unterhalb oder gleich der ersten Temperatur wasserlösliches Material ist.
9. Wasch- oder Reigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 2 bis 8, worin zusätzlich die dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem dritten wasserlöslichen Material umfaßt ist und dieses dritte was-

serlösliche Material ein bei einer Temperatur oberhalb der zweiten Temperatur wasserlösliches Material ist.

10. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 8 und 9, worin die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem ersten wasserlöslichen Material umfaßt ist und dieses erste wasserlösliche Material ein bei einer Temperatur unterhalb oder gleich der ersten Temperatur wasserlösliches Material ist und worin zusätzlich die dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung von einem dritten wasserlöslichen Material umfaßt ist und dieses dritte wasserlösliche Material ein bei einer Temperatur oberhalb der zweiten Temperatur wasserlösliches Material ist.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die ersten und die zweiten und gegebenenfalls die dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen vorliegen in Form miteinander verbundener, separat von dem ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten wasserlöslichen Material umfaßter Teil-Portionspackungen.
12. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die ersten und die zweiten und gegebenenfalls die dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen vorliegen in sandwichartig aufgebauter oder nach dem Prinzip Schale - Kern aufgebauter Form mit den Schichten erstes wasserlösliches Material – erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung – zweites wasserlösliches Material – zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung – (gegebenenfalls) drittes wasserlösliches Material – dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, angegeben von außen nach innen.
13. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen von einem bei einer Temperatur unterhalb oder gleich der ersten Temperatur wasserlöslichen Material umgeben sind.

14. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 13, worin die zweite und gegebenenfalls dritte abgemessene Menge waschaktiver Zubereitungen neben der ersten Menge einer waschaktiven Zubereitung in einer Form vorliegen, die deren Übergang in die wäßrige Phase retardiert, bevorzugt in löseverzögerter Form oder in einer von einem bei einer Temperatur unterhalb oder gleich der ersten Temperatur wasserunlöslichen Material umfaßten Form.
15. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 13 oder 14, worin die ersten, zweiten und/oder gegebenenfalls dritten und/oder weiteren abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen waschaktive Zubereitungen sind, die alle oder zumindest zum Teil bei gleichen Temperaturen oder bei aufeinanderfolgenden Temperaturen desselben Wasch- oder Reinigungsgangs in die wäßrige Phase übergehen.
16. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, worin das zweite wasserlösliche Material und gegebenenfalls das erste und das dritte wasserlösliche Material, die die zweite abgemessene Menge und gegebenenfalls die erste und die dritte abgemessene Menge waschaktiver Zubereitungen umfassen, Materialien ähnlicher chemischer Zusammensetzung sind, die eine unterschiedliche Wasserlöslichkeit haben.
17. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 16, worin das zweite wasserlösliche Material und gegebenenfalls das erste und das dritte wasserlösliche Material wasserlösliche Polymerfolien, weiter bevorzugt Polyvinylalkohol-Folien, noch weiter bevorzugt bei den Temperaturen des jeweiligen Schritts des Wasch- oder Reinigungsvorgangs wasserlösliche Polyvinylalkohol-Folien, umfassen.
18. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, worin die ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen jeweils unabhängig voneinander formkörperarti-

ge, pulverförmige, gelförmige oder flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitungen sind.

19. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 18, umfassend

- eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für einen Vorreinigungsgang oder Vorwaschgang; und
- eine zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für einen Hauptreinigungsgang oder Hauptwaschgang.

20. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 18, umfassend

- eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für einen Vorreinigungsgang oder Vorwaschgang;
- eine zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für einen Hauptreinigungsgang oder Hauptwaschgang; und
- eine dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für einen Klarspülgang oder Nachwaschgang.

21. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 18, umfassend

- eine erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für einen Hauptreinigungsgang oder Hauptwaschgang; und
- eine zweite abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung für einen Klarspülgang oder Nachwaschgang.

22. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 18, umfassend

- (a) eine erste und eine zweite abgemessene Menge und gegebenenfalls weitere Mengen waschaktiver Zubereitungen für einen der Gänge Vorwasch-/reinigungsgang, Hauptwasch-/reinigungsgang oder Nachwasch-/reinigungsgang; und gegebenenfalls
- (b) eine oder mehrere weitere abgemessene Mengen einer oder mehrerer waschaktiver Zubereitungen für einen oder mehrere Wasch- oder Reinigungsgänge, in denen die unter (a) genannten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitung(en) nicht in die wäßrige Phase übergehen.

23. Waschmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 22, umfassend

- (a) gegebenenfalls eine abgemessene Menge eines Vorwaschmittels, die gegebenenfalls von einem ersten wasserlöslichen Material umfaßt ist;
- (b) eine abgemessene Menge eines Waschmittels, die von einem zweiten wasserlöslichen Material umfaßt ist; und gegebenenfalls
- (c) eine abgemessene Menge eines Nachwaschmittels, die gegebenenfalls von einem dritten wasserlöslichen Material umfaßt ist.

24. Waschmittel-Portion nach Anspruch 23, worin

- (a) das gegebenenfalls vorhandene erste wasserlösliche Material unterhalb der Maximaltemperatur des Kaltwaschganges einer Waschmaschine wasserlöslich ist;

- (b) das zweite wasserlösliche Material oberhalb der Maximaltemperatur des Kaltwaschgangs und unterhalb der Maximaltemperatur des Hauptwaschgangs einer Waschmaschine wasserlöslich ist; und
- (c) das gegebenenfalls vorhandene dritte wasserlösliche Material bei der Temperatur des Nachwaschgangs einer Waschmaschine wasserlöslich ist.

25. Waschmittel-Portion nach einem der Ansprüche 23 und 24, worin die Maximaltemperatur des Kaltwaschgangs 20 °C ist, die Temperatur des Hauptwaschgangs > 20 bis 90 °C ist und die Temperatur des Nachwaschgangs etwa 30 °C ist.

26. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 22, umfassend

- (a) gegebenenfalls eine abgemessene Menge eines Vorreinigungsmittels, die gegebenenfalls von einem ersten wasserlöslichen Material umfaßt ist;
- (b) eine abgemessene Menge eines Reinigungsmittels, die von einem zweiten wasserlöslichen Material umfaßt ist; und gegebenenfalls
- (c) eine abgemessene Menge eines Nachreinigungsmittels, die gegebenenfalls von einem dritten wasserlöslichen Material umfaßt ist.

27. Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 26, worin

- (a) das gegebenenfalls vorhandene erste wasserlösliche Material unterhalb der Maximaltemperatur des Kaltreinigungsgangs einer Spülmaschine wasserlöslich ist;
- (b) das zweite wasserlösliche Material oberhalb der Maximaltemperatur des Kaltreinigungsgangs und unterhalb der Maximaltemperatur des Reinigungsgangs einer Spülmaschine wasserlöslich ist; und

- (c) das gegebenenfalls vorhandene dritte wasserlösliche Material bei der Temperatur des Klarspülgangs einer Spülmaschine wasserlöslich ist.
28. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 26 oder 27, worin die abgemessene Menge des Reinigungsmittels, die von dem zweiten wasserlöslichen Material umgeben ist, zumindest eine Komponente enthält, in der ein Nachbehandlungs-Additiv enthalten ist, das erst bei Temperaturen $> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt bei Temperaturen $> 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, in die Reinigungsflotte übergeht und als Nachbehandlungsmittel wirkt.
29. Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 28, worin das Nachbehandlungs-Additiv mit einem temperaturempfindlichen Coating, mit einer bei einer bestimmten Temperatur schmelzenden Substanz oder einem bei einer bestimmten Temperatur wasserlöslichen Überzug versehen ist, das/die/der den Übergang in die Reinigungsflotte bei der eingestellten Temperatur erlauben.
30. Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 26 oder Anspruch 27, worin das Nachbehandlungsmittel ein Formkörper ist, der infolge seiner Abmessungen das Sieb der Laugenpumpe einer Geschirrspülmaschine nicht passieren kann.
31. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 26 bis 30, worin die erste abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung, die von einem kaltwasserlöslichen Material umgeben ist, ein Vorbehandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen ist, bevorzugt ein Alkalisierungsmittel, ein kaltwasserlösliches Enzym, ein Säuerungsmittel, ein alkalischer Chlorträger, ein Bleichmittel, eine Tensidzubereitung, eine saure Bleichzusammensetzung und/oder ein antibakterielles Mittel, weiter bevorzugt ein kaltwasserlösliches Enzym.
32. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 26 bis 31, worin die zweite oder die dritte abgemessene Menge einer waschaktiven Zubereitung,

die von einem bei höherer Temperatur wasserlöslichen Material umfaßt ist, ein Nachbehandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen ist, bevorzugt eine ein oder mehrere Klarspültensid(e) und/oder eine ein oder mehrere Parfüm(s) umfassende Zubereitung ist.

33. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 26 bis 32, worin die erste Temperatur die Maximal-Temperatur der Kaltwasser-Phase eines Reinigungsprogramms ist und/oder worin die zweite Temperatur bei 45 °C liegt, vorzugsweise bei 30 °C liegt.

34. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 26 bis 32, worin die erste Temperatur bei 45 °C liegt, vorzugsweise bei 30 °C liegt und/oder die zweite Temperatur über der ersten Temperatur liegt, vorzugsweise über 45 °C liegt.

35. Verfahren zur Herstellung von erste und zweite abgemessene Mengen waschaktiver Zubereitungen umfassender Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen nach einem der Ansprüche 1 bis 34, das die Schritte umfaßt, daß man

(a) zumindest ein bei einer definierten Temperatur wasserlösliches Material bereitstellt; und

(b) mit diesem zumindest eine der ersten und zweiten abgemessenen Mengen waschaktiver Zubereitungen unter Bildung einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion umfaßt.

36. Verfahren nach Anspruch 35, das die Schritte umfaßt, daß man

(a) zumindest ein bei einer Temperatur oberhalb einer ersten Temperatur wasserlösliches Material bereitstellt;

- (b) mit diesem die bei einer Temperatur oberhalb der ersten Temperatur in wäßriger Phase wirkende abgemessene Menge einer zweiten waschaktiven Zubereitung umfaßt; und
- (c) eine abgemessene Menge einer ersten waschaktiven Zubereitung und gegebenenfalls eine abgemessene Menge einer dritten waschaktiven Zubereitung mit der nach (b) hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion zu einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion kombiniert.

37. Verfahren nach Anspruch 36, worin man die abgemessene Menge einer ersten waschaktiven Zubereitung und gegebenenfalls die abgemessene Menge einer dritten waschaktiven Zubereitung mit je einem wasserlöslichen Material umfaßt, das sich bei einer niedrigeren bzw. höheren Temperatur in Wasser löst als das die zweite waschaktive Zubereitung umfassende Material.
38. Verfahren nach Anspruch 36 und Anspruch 37, worin man als zweites wasserlösliches Material und gegebenenfalls als erstes und drittes wasserlösliches Material, die die zweite abgemessene Menge und gegebenenfalls die erste und die dritte abgemessene Menge waschaktiver Zubereitungen umfassen, Materialien ähnlicher chemischer Zusammensetzung wählt, die eine unterschiedliche Wasserlöslichkeit haben.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 38, worin man als zweites wasserlösliches Material und gegebenenfalls als erstes und als drittes wasserlösliches Material wasserlösliche Polymerfolien, weiter bevorzugt Polyvinylalkohol-Folien, noch weiter bevorzugt bei den Temperaturen des jeweiligen Schritts des Wasch- oder Reinigungsvorgangs wasserlösliche Polyvinylalkohol-Folien, wählt.

40. Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen, worin man eine Waschmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 25 in einer Waschmaschine plaziert und durch Wasserzugabe und Einstellen der Temperatur auf den Temperaturwert, bei dem sich das die jeweilige Waschmittel-Teilportion umfassende wasserlösliche Material löst, die Waschmittel-Teilportion in die Waschflotte freisetzt, während die anderen Waschmittel-Teilportionen vor einem Kontakt mit der Waschflotte geschützt sind und bei anderen Temperaturen freigesetzt werden.
41. Reinigungsverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, worin man eine Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 22 und 26 bis 34 in einer Geschirrspülmaschine plaziert und durch Wasserzugabe und Einstellen der Temperatur auf den Temperaturwert, bei dem sich das die jeweilige Reinigungsmittel-Teilportion umfassende wasserlösliche Material löst, die Reinigungsmittel-Teilportion in die Reinigungsflotte freisetzt, während die anderen Reinigungsmittel-Teilportionen vor einem Kontakt mit der Reinigungsflotte geschützt sind und bei anderen Temperaturen freigesetzt werden.
42. Reinigungsverfahren nach Anspruch 41, in dem man die Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 23 und 26 bis 34 in die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine oder im wasserumspülten Innenraum einer Geschirrspülmaschine plaziert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199932 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1999-383709 XP002151077 & TW 354 810 A (TAY DAR BIOTECH INC), 21 March 1999 (1999-03-21) abstract ---	1-6, 8-10,12, 18,21,40
X	EP 0 507 404 A (UNILEVER) 7 October 1992 (1992-10-07) page 2, line 50 -page 3, line 10; claims ---	1-4,19, 26,30, 31,35
X	EP 0 132 726 A (HENKEL KGAA) 13 February 1985 (1985-02-13) page 2, line 1 - line 28; claims 1-3; figures --- -/--	1,4,11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2000

Date of mailing of the international search report

06/11/2000

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05999

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 414 462 A (UNILEVER) 27 February 1991 (1991-02-27) page 12, line 30 -page 14, line 40; claims 1,6 ---	1-4,11, 18,22, 35,40
A	US 4 776 455 A (ANDERSON STEPHEN ET AL) 11 October 1988 (1988-10-11) column 2, line 30 -column 4, line 55; claims ---	1-3,11, 20-28, 31,32, 35,40-42
A	US 4 115 292 A (RICHARDSON DAVID L ET AL) 19 September 1978 (1978-09-19) claims; examples ---	1-4,11, 12,18, 35,40-42
A	GB 1 207 777 A (UNILEVER) 7 October 1970 (1970-10-07) page 1, line 60 - line 72; claims -----	1,2,5, 18,35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
TW 354810	A	NONE	
EP 0507404	A	07-10-1992	
		AU 649525 B	26-05-1994
		AU 1405492 A	08-10-1992
		CA 2064675 A,C	05-10-1992
		DE 69210669 D	20-06-1996
		DE 69210669 T	26-09-1996
		ES 2087430 T	16-07-1996
		FI 921421 A	05-10-1992
		NZ 242178 A	25-02-1994
		US 5294361 A	15-03-1994
EP 0132726	A	13-02-1985	
		DE 3326249 A	31-01-1985
		AT 37692 T	15-10-1988
		DE 3474432 D	10-11-1988
		ES 280634 U	16-02-1985
EP 0414462	A	27-02-1991	
		AU 628627 B	17-09-1992
		AU 6115990 A	28-02-1991
		AU 625911 B	16-07-1992
		AU 6116290 A	28-02-1991
		BR 9004151 A	03-09-1991
		BR 9004152 A	03-09-1991
		CA 2023613 A,C	24-02-1991
		CA 2023614 A,C	24-02-1991
		DE 69024561 D	15-02-1996
		DE 69024561 T	15-05-1996
		DE 69025012 D	07-03-1996
		DE 69025012 T	20-06-1996
		EP 0414463 A	27-02-1991
		ES 2082829 T	01-04-1996
		ES 2081937 T	16-03-1996
		JP 3119174 A	21-05-1991
		JP 1855859 C	07-07-1994
		JP 3119175 A	21-05-1991
		JP 5071699 B	07-10-1993
		KR 9308484 B	07-09-1993
		KR 9308479 B	07-09-1993
		TR 24867 A	01-07-1992
		US 5160654 A	03-11-1992
		US 5132036 A	21-07-1992
		ZA 9006715 A	29-04-1992
		ZA 9006717 A	29-04-1992
US 4776455	A	11-10-1988	
		AT 89857 T	15-06-1993
		AU 586075 B	29-06-1989
		AU 6963687 A	10-09-1987
		BR 8701050 A	05-01-1988
		CA 1263628 A	05-12-1989
		DE 3785947 A	01-07-1993
		DE 3785947 T	09-09-1993
		EP 0236136 A	09-09-1987
		JP 62235400 A	15-10-1987
		KR 9200135 B	09-01-1992
		PH 23596 A	11-09-1989
		ZA 8701643 A	30-11-1988
US 4115292	A	19-09-1978	NONE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1207777 A	07-10-1970	AT 295706 B	15-12-1971
		BE 730711 A	29-09-1969
		CH 511938 A	31-08-1971
		DE 1915276 A	13-08-1970
		FR 2005103 A	05-12-1969
		IT 862247 A	
		LU 55801 A	22-10-1969
		NL 6904622 A	01-10-1969
<hr/>			

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199932 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1999-383709 XP002151077 & TW 354 810 A (TAY DAR BIOTECH INC), 21. März 1999 (1999-03-21) Zusammenfassung ---	1-6, 8-10, 12, 18, 21, 40
X	EP 0 507 404 A (UNILEVER) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 10; Ansprüche --- -/--	1-4, 19, 26, 30, 31, 35



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 132 726 A (HENKEL KGAA) 13. Februar 1985 (1985-02-13) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 28; Ansprüche 1-3; Abbildungen ---	1,4,11
A	EP 0 414 462 A (UNILEVER) 27. Februar 1991 (1991-02-27) Seite 12, Zeile 30 -Seite 14, Zeile 40; Ansprüche 1,6 ---	1-4,11, 18,22, 35,40
A	US 4 776 455 A (ANDERSON STEPHEN ET AL) 11. Oktober 1988 (1988-10-11) Spalte 2, Zeile 30 -Spalte 4, Zeile 55; Ansprüche ---	1-3,11, 20-28, 31,32, 35,40-42
A	US 4 115 292 A (RICHARDSON DAVID L ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19) Ansprüche; Beispiele ---	1-4,11, 12,18, 35,40-42
A	GB 1 207 777 A (UNILEVER) 7. Oktober 1970 (1970-10-07) Seite 1, Zeile 60 - Zeile 72; Ansprüche -----	1,2,5, 18,35

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
TW 354810	A	KEINE	
EP 0507404	A	07-10-1992	
		AU 649525 B	26-05-1994
		AU 1405492 A	08-10-1992
		CA 2064675 A,C	05-10-1992
		DE 69210669 D	20-06-1996
		DE 69210669 T	26-09-1996
		ES 2087430 T	16-07-1996
		FI 921421 A	05-10-1992
		NZ 242178 A	25-02-1994
		US 5294361 A	15-03-1994
EP 0132726	A	13-02-1985	
		DE 3326249 A	31-01-1985
		AT 37692 T	15-10-1988
		DE 3474432 D	10-11-1988
		ES 280634 U	16-02-1985
EP 0414462	A	27-02-1991	
		AU 628627 B	17-09-1992
		AU 6115990 A	28-02-1991
		AU 625911 B	16-07-1992
		AU 6116290 A	28-02-1991
		BR 9004151 A	03-09-1991
		BR 9004152 A	03-09-1991
		CA 2023613 A,C	24-02-1991
		CA 2023614 A,C	24-02-1991
		DE 69024561 D	15-02-1996
		DE 69024561 T	15-05-1996
		DE 69025012 D	07-03-1996
		DE 69025012 T	20-06-1996
		EP 0414463 A	27-02-1991
		ES 2082829 T	01-04-1996
		ES 2081937 T	16-03-1996
		JP 3119174 A	21-05-1991
		JP 1855859 C	07-07-1994
		JP 3119175 A	21-05-1991
		JP 5071699 B	07-10-1993
		KR 9308484 B	07-09-1993
		KR 9308479 B	07-09-1993
		TR 24867 A	01-07-1992
		US 5160654 A	03-11-1992
		US 5132036 A	21-07-1992
		ZA 9006715 A	29-04-1992
		ZA 9006717 A	29-04-1992
US 4776455	A	11-10-1988	
		AT 89857 T	15-06-1993
		AU 586075 B	29-06-1989
		AU 6963687 A	10-09-1987
		BR 8701050 A	05-01-1988
		CA 1263628 A	05-12-1989
		DE 3785947 A	01-07-1993
		DE 3785947 T	09-09-1993
		EP 0236136 A	09-09-1987
		JP 62235400 A	15-10-1987
		KR 9200135 B	09-01-1992
		PH 23596 A	11-09-1989
		ZA 8701643 A	30-11-1988
US 4115292	A	19-09-1978	KEINE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1207777 A	07-10-1970	AT 295706 B	15-12-1971
		BE 730711 A	29-09-1969
		CH 511938 A	31-08-1971
		DE 1915276 A	13-08-1970
		FR 2005103 A	05-12-1969
		IT 862247 A	
		LU 55801 A	22-10-1969
		NL 6904622 A	01-10-1969
